

**Titre:** Synthèse et caractérisation d'hydrogels macroporeux contenant des nanoparticules pour des procédés catalytiques hétérogènes en écoulement continu  
**Title:**

**Auteur:** Teodora Plamenova Gancheva  
**Author:**

**Date:** 2018

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Gancheva, T. P. (2018). Synthèse et caractérisation d'hydrogels macroporeux contenant des nanoparticules pour des procédés catalytiques hétérogènes en écoulement continu [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/3712/>  
**Citation:**

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/3712/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Nick Virgilio  
**Advisors:**

**Programme:** Génie chimique  
**Program:**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'HYDROGELS MACROPOREUX CONTENANT  
DES NANOPARTICULES POUR DES PROCÉDÉS CATALYTIQUES HÉTÉROGÈNES EN  
ÉCOULEMENT CONTINU

TEODORA PLAMENOVA GANCHEVA  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR  
(GÉNIE CHIMIQUE)  
DÉCEMBRE 2018

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'HYDROGELS MACROPOREUX CONTENANT  
DES NANOPARTICULES POUR DES PROCÉDÉS CATALYTIQUES HÉTÉROGÈNES EN  
ÉCOULEMENT CONTINU

présentée par : GANCHEVA Teodora Plamenova

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. DE CRESCENZO Gregory, Ph. D., président

M. VIRGILIO Nick, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. AJJI Abdellah, Ph. D., membre

Mme DUMONT Marie-Josée, Ph. D., membre externe

## DÉDICACE

*À ma mère,*

## REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Nick Virgilio, de m'avoir toujours encouragée, soutenue et aidée (énormément!) pendant ces 5 années. Son optimisme, ses compétences scientifiques, sa bonne humeur continuelle et sa présence (la porte de son bureau est toujours ouverte pour une discussion quelconque) ont grandement contribué à la réussite de ce projet. J'aimerais également le remercier pour toute la liberté accordée lors de la réalisation de ces travaux ainsi que de m'avoir donné la chance de travailler comme chargée de travaux dirigés pour le cours de Thermodynamique I.

Je tiens également à exprimer ma gratitude particulière au professeur Basil Favis de m'avoir engagée en tant que chargée de travaux dirigés pour le cours de Chimie Organique à l'École Polytechnique de Montréal. Cette expérience n'aurait jamais été autant agréable sans sa bienveillance, son ouverture envers les nouvelles propositions lors de la préparation des examens et sa bonne humeur.

Je remercie en même temps le professeur Gregory De Crescenzo de m'avoir permis de travailler sur le spectromètre UV-Vis dans son laboratoire, entourée de gens accueillants et sympathiques. Je remercie également *NanoBio Technology Platform*, financé par *TransMedTech Institute* et son principal partenaire Fonds d'excellence en recherche Apogée Canada.

J'aimerais aussi remercier spécialement Dr. Vincent Darras et Dr. Benoît Liberelle pour les nombreuses discussions scientifiques et pour toute l'aide au laboratoire.

Un grand merci au personnel du département de génie chimique, particulièrement à Martine Lamarche, Anic Desforges, Claire Cerclé, Sylvie Taillon, Gino Robin, Matthieu Gauthier, Daniel Pilon et Sébastien Chénard. Sans leur aide précieuse, l'accomplissement de ce projet aurait été beaucoup plus difficile (même impossible).

Merci également au personnel du *Centre de Caractérisation Microscopique des Matériaux (CM)<sup>2</sup>* à l'École Polytechnique de Montréal, particulièrement à Jean-Philippe Masse pour la réalisation des observations au Microscope électronique en transmission, ainsi qu'à Arslane Bouchemit et Philippe Plamondon pour la formation au Microscope électronique à balayage.

Merci à Clémence Abriat, Helia Sajoudiasli, Fatemeh Safdari et Colleen Mathieu pour toute l'aide sur la réalisation de photos (très professionnelles!) de mes gels poreux.

Finalement, je tiens à remercier mes proches ainsi que mes amis et collègues pour leur soutien moral lors de moments « ordinaires ».

## RÉSUMÉ

Les nanoparticules (NPs) métalliques catalysent un grand nombre de réactions chimiques dans des conditions relativement douces et vertes, mais également avec une sélectivité élevée. C'est pourquoi l'industrie chimique s'est orientée de plus en plus vers les procédés « nanocatalysés » depuis les deux dernières décennies. Le problème principal, relié à l'utilisation de nanoparticules catalytiques, provient de leurs petites dimensions : la taille nanoscopique ( $\sim 1 - 10$  nm) rend les particules thermodynamiquement instables et en conséquence, elles s'agglomèrent, coalescent, et perdent leur propriétés catalytiques. De surcroît, la récupération des nanoparticules dispersées dans le milieu réactionnel nécessite des procédés sophistiqués et dispendieux.

Pour stabiliser les nanoparticules catalytiques et assurer leur récupération simple, les hydrogels macroscopiques (tailles  $> 0.1$  cm) sont des candidats prometteurs. Ils regroupent plusieurs avantages utiles pour la nanocatalyse. Parmi les plus importants, citons : (1) la synthèse possible des nanoparticules dans le volume des gels en utilisant des protocoles simples; (2) la stabilisation des nanoparticules pour une longue durée par le réseau tridimensionnel; et (3) la perméabilité des gels, qui les rend comparable à des liquides. Bien que les macrogels apportent plusieurs avantages, leurs dimensions ont un impact négatif important sur les cinétiques réactionnelles. Ainsi, la surface d'échange limitée entre les gels macroscopiques et le milieu environnant, et le long chemin de diffusion vers les (et à partir des) nanoparticules réactives, diminuent significativement le taux de réaction catalytique. De plus, la circulation des liquides par convection à travers le volume des macrogels est inhibée par le réseau compact et dense dans ces matériaux, empêchant la catalyse en écoulement continu.

Pour pallier ces inconvénients, l'incorporation de réseaux de macropores (pores  $> 50$  nm, IUPAC) interconnectés et distribués dans l'ensemble du volume des macrogels est une solution prometteuse. Les porosités augmentent l'aire d'échange avec le milieu environnant, rendant les nanoparticules plus accessibles et permettant le transport des liquides par convection. Cependant, jusqu'à tout récemment, aucune méthode de préparation de gels macroporeux ne permettait de contrôler avec précision la taille moyenne des pores, leur interconnectivité et leur pourcentage volumique dans l'ensemble du réseau. C'est pourquoi on note une absence dans la littérature de

corrélation entre la microstructure des gels poreux chargés avec des nanoparticules catalytiques, le taux de réaction catalytique et les paramètres expérimentaux d'écoulement.

De plus, lorsque des gels sensibles aux conditions externes sont utilisés pour immobiliser des nanoparticules catalytiques afin de moduler leur réactivité, des problèmes au niveau des cinétiques de transitions lentes dans ces matériaux apparaissent. Pour passer d'un état gonflé à un état dégonflé, ou l'inverse, un gel sensible macroscopique (~ 1 mm de diamètre, géométrie sphérique) peut prendre plus de 7 h. Évidemment, cette réponse lente n'est pas avantageuse pour ajuster la réactivité catalytique des nanoparticules. Une solution prometteuse est d'utiliser des gels sensibles avec des porosités permettant une évacuation ou une absorption rapide des molécules du solvant, suite à un changement d'une (ou plusieurs) condition(s) externe(s). Cependant, comme aucune technique de préparation de gels macroporeux ne permettait jusqu'à récemment de contrôler avec précision la porosité de ces matériaux, des corrélations entre la microstructure des gels sensibles et leurs réponses doivent être développées.

Récemment, le groupe de Virgilio et *al.* (2014) a mis au point un nouveau procédé pour la préparation de gels macroporeux, basé sur l'utilisation de moules polymères poreux. La technique permet de surmonter les nombreuses lacunes associées au contrôle des paramètres microstructuraux des macrogels poreux. Cependant, elle n'a encore jamais été utilisée pour la préparation de gels réticulés chimiquement et sensibles à des conditions externes, ni pour le développement de nanocomposites macrogels poreux/nanoparticules catalytiques. Dans ce travail, la méthode est adaptée dans un premier temps pour la préparation de gels thermosensibles macroporeux de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm), réticulés *via* des liaisons covalentes. Par la suite, des corrélations entre la microstructure de ces gels et leurs réponses suite à un changement de température ont été établies. Ces travaux ont été publiés dans la revue *Macromolecules*. Par la suite, ces gels poreux ont été chargés avec des nanoparticules catalytiques (d'or, d'argent ou de palladium) et des corrélations entre le taux de réaction catalytique et les paramètres de porosité ont été établies en condition « batch ». Ces travaux ont été publiés dans *ACS Applied Materials & Interfaces*. Finalement, un système en écoulement continu a été développé pour établir des corrélations entre la microstructure, le taux de réaction et les paramètres expérimentaux d'écoulements. Ces travaux ont été soumis à *Reaction Chemistry & Engineering*.



Au départ, des moules polymères poreux en poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) ont été préparés à partir de mélanges non miscibles et cocontinus d'éthylène-propylène-diène monomère/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (EPDM/PCL) 50/50 vol.%. Pour ajuster la taille des phases et, ultimement, la taille des pores, les mélanges ont été soumis à des recuits statiques d'une durée maximum de 4 heures. Ensuite, la dissolution sélective de la phase EPDM a permis d'obtenir des moules poreux en PCL, coupés en cubes de volume  $\sim 1 \text{ cm}^3$ . Des mesures gravimétriques ont montré une cocontinuité des deux phases proche de  $\sim 100 \%$ . La morphologie des moules a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB). L'analyse des micrographies MEB a démontré que le recuit statique des mélanges permet d'ajuster la taille moyenne des pores sur une gamme allant de 19 à 310  $\mu\text{m}$  (avec la surface spécifique allant de 1180 à  $65 \text{ cm}^{-1}$ , pour recuits statiques de 0 à 240 min).

En deuxième lieu, une solution gélifiante a été injectée dans les moules poreux et gélifiée *in situ*. La dissolution sélective des moules polymères a permis d'obtenir des gels macroporeux de PNIPAAm, un polymère thermosensible montrant une température de transition critique LCST aux environs de 32 °C. L'analyse des gels par  $\mu$ tomographie aux rayons X a démontré une microstructure similaire à celle des matrices polymères. Pour les gels, le diamètre moyen des pores est compris entre 23 et 262  $\mu\text{m}$  (tandis que la taille moyenne de la phase PCL augmente de 16 à 298  $\mu\text{m}$ , pour des recuits statiques de 0 à 240 min). La réponse des gels suite à un changement de température a été évaluée par des mesures gravimétriques. La réponse dépend de la microstructure des matériaux. Après un changement soudain de la température de 15 à 50 °C, les gels avec une taille des pores moyenne de 23  $\mu\text{m}$  perdent 90 % de leur poids initial après  $\sim 2$ -3 min, tandis que ceux avec une taille des pores moyenne de 262  $\mu\text{m}$  montrent une cinétique beaucoup plus lente ( $\sim 1 \text{ h}$ ). Les tendances s'inversent lorsque la température change de 50 à 15 °C - les gels avec de larges pores réabsorbent  $\sim 95 \%$  de leur poids initial après  $\sim 2$ -3 min, tandis que ceux avec de petits pores récupèrent  $\sim 90 \%$  de leur masse initiale hydratée après plus de 24 h. Dans les deux cas, les processus sont complètement réversibles.

Par la suite, les gels macroporeux de PNIPAAm ont été chargés avec des ions d'or ( $\text{Au}^{3+}$ ), d'argent ( $\text{Ag}^+$ ) ou de palladium ( $\text{Pd}^{2+}$ ) *via* des complexes électrostatiques. Après l'ajout d'un agent réducteur, tel que le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), des nanoparticules d'Au, d'Ag ou de Pd ont été synthétisées dans les gels. La taille moyenne des nanoparticules d'Au et d'Ag était de  $1.5 \pm 0.5 \text{ nm}$  et de  $5.9 \pm 2.4 \text{ nm}$ , respectivement (caractérisée par microscopie électronique à transmission

(MET)). La performance catalytique de ces nanocomposites a été évaluée avec une réaction de réduction modèle de *p*-Nitrophénol en *p*-Aminophénol. Le progrès de cette réaction a été suivie par spectroscopie UV-Visible.

Dans des conditions « batch », la réduction du *p*-Nitrophénol est fortement dépendante de la microstructure des matériaux. Les gels avec une taille de pores moyenne de  $\sim 100 \mu\text{m}$  complètent la réaction en  $\sim 10$  min, avec une constante cinétique  $k_{app} = 0.29 \text{ min}^{-1}$ . En comparaison, les gels non-poreux prennent  $\sim 80$  min pour compléter la réaction, avec  $k_{app} = 0.03 \text{ min}^{-1}$  – cette constante est inférieure d'un ordre de grandeur par rapport à celle obtenue avec les gels poreux. De plus, la conversion chute à près de 0 % lorsque la température de la solution réactive est ajustée à  $33^\circ\text{C}$  – dans cette condition, les gels se trouvent dans un état dégonflé, et les nanoparticules sont inaccessibles.

Finalement, les gels macroporeux chargés avec des nanoparticules catalytiques ont été immobilisés dans un réacteur en écoulement continu. Avec un seul passage de la solution réactive à travers le monolithe ( $\sim 0.32 \text{ cm}^3$ ), la conversion de *p*-Nitrophénol atteint pratiquement 100 % (monolithes avec une taille de pores moyenne de 23 et de  $100 \mu\text{m}$ , débit  $Q = 20 \text{ ml.h}$ ). Le taux de réaction catalytique et la perte de charge sont fortement dépendants des caractéristiques microstructurales des matériaux – les monolithes avec une taille de pores moyenne de  $\sim 100 \mu\text{m}$  démontrent un taux de réaction catalytique qui est  $\sim 30$  % supérieur à celui des monolithes ayant une taille de pores moyenne de  $262 \mu\text{m}$ . En parallèle, les gels avec une grande taille moyenne de pores présentent des pertes de charge beaucoup moins élevées en fonction du débit appliqué.

## ABSTRACT

Metallic nanoparticles (NPs) catalyze a large number of chemical reactions under relatively mild and green conditions, and with high selectivity. As a result, during the last two decades, the chemical industry has become increasingly focused and interested on « nanocatalyzed » processes. The main problem with the use of catalytic nanoparticles arises from their dimensions : the nanoscopic size ( $\sim 1 - 10$  nm) renders the particles thermodynamically unstable and as a result, they agglomerate, coalesce, and lose their catalytic properties. In addition, nanoparticles recovery from the reaction medium requires sophisticated and expensive processes.

To stabilize the catalytic nanoparticles and ensure their simple recovery, macroscopic hydrogels (sizes  $> 0.1$  cm) are promising candidates. They regroup several useful advantages for nanocatalysis, among the most important : (1) simple nanoparticle synthesis in the gels; (2) long-term nanoparticle stabilization by the three-dimensional network; and (3) permeability comparable to that of liquids. Although macrogels provide several advantages, their dimensions have a negative impact on the reaction kinetics. The limited exchange surface between the macroscopic gels and surrounding medium, and long diffusion path to (and from) nanoparticles reactive sites, decrease significantly the catalytic reaction rate. In addition, convective mass transport (bulk flow) through the volume of macrogels is prevented by the compact and dense polymer network in these materials, inhibiting catalysis in continuous flow conditions.

To overcome these drawbacks, the incorporation of interconnected macropore networks (average size  $> 50$  nm, IUPAC) throughout the whole macrogel volume is a promising solution. Porosity increases the exchange surface with the surrounding medium, renders the nanoparticles more accessible and allows convective mass transport (when the pores are interconnected). However, until recently, there was no appropriate method to prepare macrogels with precisely controlled average pore size, pore volume fraction and interconnectivity. As a result, there is an absence in the literature of correlations between the microstructure of porous gels embedded with catalytic nanoparticles, the reaction kinetics and the experimental flow parameters.

In addition, when macroscopic gels sensitive to external stimuli are used to immobilize catalytic nanoparticles in order to modulate their activity, the slow response of these materials creates problems. For a macroscopic sensitive gel ( $\sim 1$  mm of diameter, spherical geometry) to pass from a swollen to a de-swollen state or reverse, could take up to 7 h. Obviously, the slow kinetics are not advantageous to modulate the nanoparticles reactivity. The incorporation of interconnected pore networks throughout the volume of stimuli-responsive gels also represents a promising solution, allowing fast evacuation or absorption of solvent molecules, under the change of one (or more) external stimuli. However, correlations between the microstructure of these materials and their responses are also absent in the literature, due to the lack of methods allowing a precise control over the porosity characteristics of the gels.

Recently, the group of Virgilio *et al.* (2014) has developed a new methodology for the preparation of macroporous gels, based on the use of porous polymer templates. The technique allows a precise control over the gel microstructural parameters. However, this new approach had never been used for the preparation of stimuli-responsive, chemically crosslinked gels, nor for the development of nanocomposites of macroporous gels with catalytic nanoparticles. In this work, the method is adapted for the synthesis of thermoresponsive porous poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) gels, crosslinked *via* covalent bonds. Correlations between the microstructure of these materials and their response under the change of temperature has been established. The results were published in *Macromolecules* journal. Then, these porous gels were embedded with catalytic nanoparticles (gold, silver or palladium) and correlations between their microstructure and reaction kinetics were investigated in batch conditions. This work was published as a communication in *ACS Applied Materials & Interfaces*. In the last part, a continuous flow reactor system was developed and correlations between reaction kinetics, microstructure and experimental flow parameters were established for the first time. This work is submitted to *Reaction Chemistry & Engineering*.

First, porous poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) templates were prepared from cocontinuous melt-processed polymer blends of ethylene propylene diene monomer/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (EPDM/PCL) at 50/50 vol.%. To coarsen the microstructure, the blends were annealed under quiescent conditions for different periods of time. Then, the EPDM phase was selectively extracted to obtain porous PCL molds, which were trimmed into  $\sim 1$  cm<sup>3</sup> cubes. As demonstrated by

gravimetric analysis, both phases are nearly 100% continuous. The microstructure was characterized by scanning electron microscopy (SEM). Image analysis then showed that the average pore size increased from 19 to 310  $\mu\text{m}$ , while the specific surface area decreased from 1180 to 65  $\text{cm}^{-1}$  (blends annealed from 0 to 240 min). Subsequently, the gelling solution was injected within the porous molds and gelled *in situ*. The selective extraction of the polymer templates yielded macroporous PNIPAAm gels.

X-ray  $\mu$ tomography analysis have demonstrated that the gels retain the molds microstructural features. The average pore size of the gels increases from 23  $\mu\text{m}$  to 262  $\mu\text{m}$ , whereas in comparison, the average PCL domain size increases from 16 to 298  $\mu\text{m}$  (blends annealed from 0 to 240 min). The responsive properties of PNIPAAm hydrogels were characterized by gravimetric analysis. The swelling/deswelling responsive kinetics are dependent on the materials microstructure. After a sudden temperature change from 15 to 50  $^{\circ}\text{C}$ , the gels with an average pore size of 23  $\mu\text{m}$  lose 90 % of their original weight in  $\sim 2 - 3$  min, while those with an average pore size of 262  $\mu\text{m}$  lose the same weight more gradually ( $\sim 1$  h). The situation reverses when the temperature goes down – the gels with a larger pore size reabsorb  $\sim 95$  % of their initial weight in  $\sim 2 - 3$  min, while it takes about 24 h for gels with a small pore size to regain 90 % of their original hydrated mass. In both cases, the process are fully reversible.

Subsequently, these porous PNIPAAm gels were loaded with ions of gold ( $\text{Au}^{3+}$ ), silver ( $\text{Ag}^{+}$ ) or palladium ( $\text{Pd}^{2+}$ ) *via* the formation of electrostatic complexes. After the addition of a reducing agent, such as sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ), gold, silver or palladium nanoparticles were synthesized into the gels. The average sizes of Au and Ag nanoparticles were  $1.6 \pm 0.5$  nm and  $5.9 \pm 2.4$  nm, respectively, as characterized by transmission electron microscopy. The catalytic performances of these nanocomposites were evaluated with a model reduction reaction of *p*-Nitrophenol to *p*-Aminophenol. The reaction progress was monitored by UV-visible spectroscopy.

In static (batch) conditions, the catalytic rate is highly dependent on material microstructure – gels with an average pore size of  $\sim 100$   $\mu\text{m}$  complete the reaction after  $\sim 10$  min, with a rate constant  $k_{app} = 0.29 \text{ min}^{-1}$ , while non-porous gels take  $\sim 80$  min to complete the reaction, with a rate constant  $k_{app} = 0.03 \text{ min}^{-1}$  - this is an order of magnitude inferior to porous gels. In complement, a conversion close to 0 % is observed when the temperature of the reactants solution is increased

to 33 ° C - in this condition, PNIPAAm gels are in a completely deswelled state, so the nanoparticles are not accessible.

Finally, the porous gels embedded with nanoparticles were immobilized in a continuous flow reactor system. With a single pass of the reactive solution through the monolith ( $\sim 0.32 \text{ cm}^3$ ), the conversion of p-Nitrophenol reaches  $\sim 100 \%$  (monoliths with an average pore size of  $\sim 23$  or  $\sim 100 \mu\text{m}$ , flow rate  $Q = 20 \text{ ml.h}$ ). The catalytic activity and the pressure drop strongly depend on the monoliths' porosity parameters: gels with an average pore size comprised in-between  $\sim 20$  to  $100 \mu\text{m}$  display  $\sim 30 \%$  higher catalytic activity, as compared to monoliths with larger pore diameter. At the same time, larger pores dramatically reduce the pressure drop as the flow rate increases.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS .....	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT .....	X
TABLE DES MATIÈRES .....	XIV
LISTE DES TABLEAUX.....	XIX
LISTE DES FIGURES.....	XXI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS .....	XXVIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 2 HYPOTHÈSE ET OBJECTIFS DE RECHERCHE .....	5
2.1 Hypothèse de recherche .....	5
2.2 Objectif principal.....	5
2.3 Objectifs spécifiques .....	5
CHAPITRE 3 REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	7
3.1 Hydrogels macroporeux pour immobiliser des nanoparticules catalytiques.....	7
3.1.1 Classifications des hydrogels .....	9
3.1.1.1 Hydrogels chimiques sensibles aux conditions externes.....	12
3.1.1.1.1 Hydrogels de poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) .....	14
3.1.2 Technique de préparation de macrogels macroporeux.....	15
3.1.2.1 Hydrogels poreux à partir de mélanges de polymères cocontinus .....	20
3.1.2.1.1 Mélanges de polymères non miscibles – morphologie cocontinue.....	21
3.1.2.1.2 Influence de la température et du temps de mélange .....	23

3.1.2.1.3 Contrôle de la microstructure par compatibilisation .....	23
3.1.2.1.4 Contrôle de la microstructure par recuit statique .....	24
3.1.3 Les hydrogels pour immobiliser des nanoparticules catalytiques .....	25
3.1.3.1 Immobilisation de nanoparticules dans les hydrogels .....	29
3.1.3.2 Nanocatalyse hétérogène .....	31
3.1.3.3 Nanoparticules de Pd, Au, Ag – synthèse en solution .....	32
3.1.3.4 Réactions modèles .....	34
3.1.3.5 Caractérisation des nanoparticules .....	35
3.1.4 Les hydrogels macroporeux dans la catalyse en écoulement continu .....	37
CHAPITRE 4 ORGANISATION DE LA THÈSE .....	39
CHAPITRE 5 ARTICLE 1 : ENHANCING AND TUNING THE RESPONSE OF ENVIRONMENTALLY SENSITIVE HYDROGELS WITH EMBEDDED AND INTERCONNECTED PORE NETWORKS .....	40
5.1 Introduction .....	41
5.2 Materials and methods .....	43
5.2.1 Materials .....	43
5.2.2 Porous polymer molds preparation .....	44
5.2.2.1 EPDM/PCL blend preparation and quiescent annealing .....	44
5.2.2.2 EPDM phase continuity measurement and porous PCL molds preparation .....	45
5.2.3 Synthesis of porous hydrogels .....	45
5.2.4 Microstructure characterization and analysis .....	46
5.2.4.1 Porous polymer molds microstructure characterization .....	46
5.2.4.2 Porous hydrogels microstructure characterization .....	47
5.2.5 Equilibrium swelling ratio of PNIPAAm hydrogels .....	48



5.2.6 Kinetics of swelling and de-swelling .....	49
5.2.7 Reversibility of swelling and de-swelling processes.....	50
5.3 Results and Discussion.....	50
5.3.1 Morphology of EPDM/PCL blend .....	50
5.3.2 Preparation and characterization of porous PNIPAAm hydrogels.....	54
5.3.3 Porous gels X-ray $\mu$ Ct characterization .....	55
5.3.4 Equilibrium swelling ratios of PNIPAAm hydrogels.....	57
5.3.5 De-swelling kinetics of PNIPAAm hydrogels .....	59
5.3.6 Swelling kinetics of PNIPAAm hydrogels.....	63
5.3.7 Process reversibility .....	63
5.3.8 Proposed mechanism and discussion .....	65
5.4 Conclusion.....	69
CHAPITRE 6 ARTICLE 2 : TAILORED MACROPOROUS HYDROGELS WITH NANOPARTICLES DISPLAY ENHANCED AND TUNABLE CATALYTIC ACTIVITY ....	77
6.1 Introduction .....	77
6.2 Experimental Procedures.....	78
6.2.1 Materials.....	78
6.2.2 Porous PCL molds preparation .....	79
6.2.2.1 EPDM/PCL polymer blends processing .....	79
6.2.2.2 PCL molds preparation and EPDM continuity measurement .....	79
6.2.3 Porous PNIPAAm hydrogels preparation and gold nanoparticles synthesis .....	80
6.2.4 Morphology characterization and analysis.....	81
6.2.4.1 Porous PCL molds.....	81
6.2.4.2 Porous PNIPAAm hydrogels.....	82

6.2.5 Gold nanoparticles (AuNPs) characterization.....	82
6.2.5.1 Transmission electron microscopy.....	82
6.2.5.2 Thermogravimetric analysis.....	83
6.2.6 Catalytic reduction of 4-nitrophenol .....	83
6.3 Results and Discussion.....	84
6.4 Conclusion.....	95
CHAPITRE 7 ARTICLE 3 : TAILORED MACROPOROUS HYDROGEL-NANOPARTICLE NANOCOMPOSITES FOR MONOLITHIC FLOW-THROUGH CATALYTIC REACTORS.....	105
7.1 Introduction .....	105
7.2 Experimental section .....	107
7.2.1 Materials.....	107
7.2.2 PCL molds preparation.....	107
7.2.2.1 Polymer blend melt processing .....	107
7.2.2.2 Polymer molds preparation and phase continuity measurments .....	107
7.2.3 Porous hydrogels preparation and nanoparticles synthesis .....	108
7.2.4 Materials morphology characterization and analysis .....	109
7.2.4.1 Polymer molds.....	109
7.2.4.2 Porous hydrogels .....	110
7.2.5 Nanoparticles characterization .....	110
7.2.5.1 Transmission electron microscopy (TEM).....	110
7.2.5.2 Thermogravimetric analysis (TGA) .....	111
7.2.6 Catalytic reduction .....	111
7.3 Results and Discussion.....	112

7.3.1 Porous PNIPAAm hydrogels preparation and characterization .....	112
7.3.2 Noble metal nanoparticles embedded into PNIPAAm hydrogels .....	115
7.3.3 Macroporous nanocomposite PNIPAAm monoliths – permeability behavior.....	117
7.3.4 Catalytic reduction using macroporous nanocomposite PNIPAAm monoliths .....	120
7.4 Conclusion.....	123
CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE.....	129
CHAPITRE 9 CONCLUSION, RECOMMANDATIONS ET CONTRIBUTIONS ORIGINALES .....	134
9.1 Conclusion.....	134
9.2 Recommandations et travaux futurs .....	136
9.3 Contributions originales .....	138
LISTE DE RÉFÉRENCES.....	139

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Exemples d'hydrogels classés selon divers paramètres. <sup>[21, 23]</sup> .....	10
Tableau 3.2 : Exemples d'hydrogels couramment utilisés et leurs caractéristiques. <sup>[21, 23a, 24]</sup> .....	11
Tableau 3.3 : Divers stimuli externes. <sup>[26]</sup> .....	12
Tableau 3.4 : Exemples des polymères, des groupements polymériques et de nanoparticules, utilisés pour préparer des hydrogels chimiques sensibles aux conditions externes. <sup>[28a, 28c, 29]</sup>	13
Tableau 3.5 : Méthodes de préparation de macrogels poreux – caractéristiques, avantages et inconvénients.....	19
Tableau 3.6 : Exemples de réactions catalysées en utilisant diverses nanoparticules.....	25
Tableau 3.7 : Exemples de réactions catalysées dans des conditions douces et relativement vertes, en utilisant des nanoparticules métalliques. ....	26
Tableau 3.8 : Avantages et inconvénients provenant des dimensions et de la microstructure des hydrogels utilisés dans la nanocatalyse. ....	27
Tableau 3.9 : Influence de la microstructure et des dimensions des gels de p(APTMACl) chargés avec des NPs de cuivre sur la conversion de <i>p</i> -Nitrophénol en <i>p</i> -Aminophénol. <sup>[68]</sup> .....	28
Table 5.1 : Homopolymer properties. ....	44
Table 5.2 : Porous PCL molds microstructural parameters as a function of the quiescent annealing time.....	53
Table 5.3 : Porosity parameters of the PNIPAAm porous hydrogels as a function of the initial polymer blend quiescent annealing time. ....	57
Table 6.1 : Reduction of 4-nitrophenol with AuNPs immobilized in different carrier systems. ...	94
Table S6.2 : Microstructural parameters of porous PCL molds as a function of quiescent annealing time ( $t_{anneal}$ ). <sup>[114]</sup> .....	96

Table S6.3 : Porosity parameters of porous PNIPAAm gels as a function of polymer blend quiescent annealing time ( $t_{anneal}$ ). <sup>[114]</sup> .....	97
Table 7.1 : Pressure drop as a function of flow rate and average pore diameter of PNIPAAm monoliths, as compared to non-porous monoliths. ....	119
Table S7.2 : PCL molds microstructural characteristics as a function of the quiescent annealing time ( $t_{anneal}$ ). <sup>[2]</sup> .....	125
Table S7.3 : PNIPAAm hydrogels porosity characteristics as a function of the polymer blends quiescent annealing time ( $t_{anneal}$ ). <sup>[2]</sup> .....	126
Tableau 8.1 : Miscibilité des polymères sélectionnés et comportement des gels de PNIPAAm dans divers solvants. ....	130

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Catalyse à la surface des nanoparticules d'argent (Ag) immobilisées dans la matrice d'un hydrogel de poly(acrylamide). Figure adaptée de Vimala et <i>al.</i> (2009). <sup>[10]</sup> .....	2
Figure 1.2 : Hydrogel macroporeux chargé avec des nanoparticules d'or (AuNPs). Figure adaptée d'Aldabergenov et <i>al.</i> (2017). <sup>[12]</sup> .....	3
Figure 3.1 : Familles d'hydrogels selon leurs dimensions. Figure adaptée d'Yallapu et <i>al.</i> (2011). <sup>[16]</sup> .....	7
Figure 3.2 : Classification des hydrogels selon leur morphologie. <sup>[22]</sup> .....	9
Figure 3.3 : Transition de phase dans la macromolécule de PNIPAAm. <sup>[30]</sup> .....	14
Figure 3.4 : Cryogel d'acide hyaluronique. Image prise par MCBL sur un gel hydraté. <sup>[33]</sup> .....	16
Figure 3.5 : Hydrogel poreux de poly( <i>N</i> -isopropylacrylamide) (PNIPAAm) préparé en utilisant des microparticules de PMMA comme agent porogène. Image prise par MEB sur un échantillon déshydraté. <sup>[34]</sup> .....	16
Figure 3.6 : Gélatine poreuse préparée par la méthode moussage au gaz. Image prise par MEB sur un échantillon déshydraté. <sup>[35]</sup> .....	17
Figure 3.7 : Hydrogel poreux de poly( <i>N</i> -isopropylacrylamide) (PNIPAAm) préparé par la séparation de phases. Image prise par MEB sur un échantillon déshydraté. <sup>[36]</sup> .....	18
Figure 3.8 : Hydrogel de poly(acrylamide) préparé par traçage 3-D. <sup>[38]</sup> .....	18
Figure 3.9 : Hydrogel poreux préparé à partir d'un mélange de deux polymères non miscibles formant une microstructure cocontinue. <sup>[15]</sup> .....	20
Figure 3.10 : Hydrogel macroporeux d'agarose. Image prise par microtomographie au rayons X sur un échantillon hydraté. <sup>[15]</sup> .....	21
Figure 3.11 : Évolution de la morphologie lors du mélange de deux polymères non miscibles. <sup>[44]</sup> .....	22

Figure 3.12 : Évolution de la morphologie du mélange PS/polyéthylène (PE) (50/50 vol.%) : a) $t_{recuit} = 0$ min, b) $t_{recuit} = 10$ min, $T = 180$ °C, c) $t_{recuit} = 30$ min, $T = 200$ °C, d) $t_{recuit} = 30$ min, $T = 180$ °C. <sup>[52]</sup> .....	24
Figure 3.13 : Immobilisation de nanoparticules catalytiques dans le volume des hydrogels. <sup>[6a, 72]</sup> .....	30
Figure 3.14 : Étapes de la nanocatalyse hétérogène.....	31
Figure 3.15 : Formation de nanoparticules d'or en solution. <sup>[78]</sup> .....	33
Figure 3.16 : Formation de nanoparticules d'argent en solution. <sup>[79]</sup> .....	34
Figure 3.17 : Réduction de <i>p</i> -Nitrophénol - analyses spectroscopique (a) et cinétique (b). <sup>[80a, 81]</sup> .....	35
Figure 3.18 : Images MET montrant la taille, la morphologie et les paramètres de maille des NPs d'or synthétisées en présence d'un biopolymère (gomme de caroube) comme agent stabilisant. <sup>[82]</sup> .....	36
Figure 3.19 : Spectres UV-vis des NPs d'or synthétisées en présence de gomme de caroube, utilisée comme agent stabilisant. <sup>[82]</sup> .....	37
Figure 3.20 : Cryogel de p(DMAEM-co-MAA) chargé avec des nanoparticules d'or et immobilisé dans un réacteur en écoulement continu, utilisé pour catalyser la réduction d'acide <i>p</i> -Nitrobenzoïque en acide <i>p</i> -Aminobenzoïque. <sup>[84]</sup> .....	38
Figure 5.1 : SEM micrographs of porous PCL materials, obtained after quiescent annealing and selective extraction of the EPDM phase in EPDM/PCL 50/50 v/v% blends, as a function of quiescent annealing time: a) 0 min (un-annealed blend); b) 10 min; c) 30 min; d) 60 min; e) 120 min and f) 240 min. ....	52
Figure 5.2 : Successive steps for the preparation of porous PNIPAAm hydrogels (illustrated for a polymer blend initially annealed during 240 min) : a) initial polymer blend of EPDM and PCL after melt-processing and quiescent annealing; b) porous PCL mold obtained after EPDM extraction with cyclohexane; c) porous PCL mold filled with the gelling solution, after <i>in situ</i> gelling (gel dyed in red with a drop of a commercial food dye); d) porous PNIPAAm hydrogel obtained after the extraction of the PCL polymer mold with toluene. ....	54

- Figure 5.3 : Reconstructed  $\mu$ CT images of porous PNIPAAm hydrogels as a function of the quiescent annealing time of the initial polymer blend : a) 0 min (un-annealed blend), b) 10 min, c) 30 min, d) 60 min, e) 120 min and f) 240 min (see Supporting Information for "videos files" and 3-D reconstructions, Figure S5.13). .....56
- Figure 5.4 : Swelling ratio  $SR$  of the porous PNIPAAm hydrogels in a temperature range of 15 °C to 40 °C : a) molar ratio NIPAM:MBA = 800:26; b) NIPAM:MBA = 800:13. ( $G_0$  ■;  $G_{10}$  \*;  $G_{30}$  ◆;  $G_{60}$  ▼;  $G_{120}$  ▲;  $G_{240}$  ●; NG ▷). Each data point corresponds to the average of 3 to 5 samples, and standard deviations are always comprised in-between nearly 0% to 10% of the average value. ....59
- Figure 5.5 : Hydrogel de-swelling as a function of time when the gel is transferred from 15 °C water, below the PNIPAAm LCST, to water at 50 °C (over LCST), for porous PNIPAAm hydrogels  $G_0$  and  $G_{240}$ , as compared to a non-porous gel (NG). ....60
- Figure 5.6 : a) Water retention ratio ( $WR$ ) as a function of time for the porous PNIPAAm hydrogels, when plunged in a 50 °C water bath after initial equilibration at 15 °C; b) Water uptake ( $WU$ ) at 15 °C following initial equilibration at 50 °C. The results are compared to non-porous gels. ( $G_0$  ■;  $G_{10}$  \*;  $G_{30}$  ◆;  $G_{60}$  ▼;  $G_{120}$  ▲;  $G_{240}$  ●; NG ▷). Each data point corresponds to the average of 3 to 5 samples, and standard deviations are always comprised in-between nearly 0% to 15% of the average value (for the  $x$ -axis in log scale, see Figure S5.14). ....62
- Figure 5.7 : De-swelling and swelling cycles of porous PNIPAAm hydrogels at 15 °C and 50 °C, illustrating the reversibility of the process: a) ( $G_0$  ■;  $G_{10}$  \*;  $G_{30}$  ◆; NG ▷); b) ( $G_{60}$  ▼;  $G_{120}$  ▲;  $G_{240}$  ●). ....65
- Figure 5.8 : a) Time to lose 90% of the initial hydrogel mass ( $t_{90\%,L}$ ) as a function of the average pore diameter  $d_{pores}$ ; b) time to reabsorb 90% of the original hydrated mass ( $t_{90\%,G}$ ) as a function of  $d_{pores}$ . In (b), the results for the samples with average pore diameters  $d_{pores} = 23$  and 39  $\mu$ m are not displayed since they have not regained 90% of their initial weight even after 60 min. ....68
- Figure S5.9 : Successive image treatment steps for the PCL porous material obtained from the EPDM/PCL blend annealed during 240 min. ....71



- Figure S5.10 : Successive image treatment steps for porous PNIPAAm hydrogels (demonstrated for  $G_{240}$ ) with the ImageJ software. ....72
- Figure S5.11 : a) Evolution of the average pore diameter  $d_{pores}$  and of b) the average PCL domain size  $d_{PCL}$ , as a function of quiescent annealing time, for the porous PCL molds.....73
- Figure S5.12 : Optical microscopy images of porous PCL molds filled with the gelling solution, after *in situ* gelling (left column, gels stained with commercial food dyes (yellow, red and blue respectively), as compared to unfilled molds (right columns) : a,b) 0 min (non-annealed polymer blend); c,d) porous PCL mold from blend annealed for 10 min; e,f) 30 min. ....74
- Figure S5.13 : 3-D  $\mu$ CT reconstructed images of porous PNIPAAm hydrogels: a) 0 min (non-annealed sample), b) 30 min, and c) 120 min. The scale bar corresponds to 200  $\mu$ m. ....75
- Figure S5.14 : Water retention ratio  $WR$  as a function of time for the porous PNIPAM hydrogels, when plunged in 50 °C water, ( $G_0$  ■;  $G_{10}$  \*\*;  $G_{30}$  ◆;  $G_{60}$  ▼;  $G_{120}$  ▲;  $G_{240}$  ●; NG ▷).  $WR = 100\%$  for all samples at  $t = 0$  min.....76
- Figure 6.1 : Steps followed to prepare porous hydrogels embedded with NPs : a) cocontinuous polymer blend of EPDM and PCL; b) porous PCL mold obtained after EPDM extraction; c) porous PCL mold filled with hydrogel; d) porous hydrogel embedded with NPs, obtained after PCL extraction and subsequent NPs synthesis.....85
- Figure 6.2 : Morphology of porous PCL materials obtained after EPDM phase extraction : a)  $t_{anneal} = 0$  min (un-annealed blend); b)  $t_{anneal} = 60$  min; c)  $t_{anneal} = 240$  min; Morphology of porous PNIPAAm gels as a function polymer blend annealing time (gel phase in black, pores in white) : d)  $t_{anneal} = 0$  min; e)  $t_{anneal} = 60$  min, and f)  $t_{anneal} = 240$  min; g) Evolution of the specific surface area with the annealing time for porous PCL molds and porous PNIPAAm hydrogels. ....88
- Figure 6.3 : Successive steps for the preparation of macroporous PNIPAAm gels embedded with AuNPs (illustrated for a blend annealed during 240 min) a) polymer blend of EPDM and PCL; b) porous PCL mold; c) macroporous PNIPAAm hydrogel; d) macroporous PNIPAAm hydrogel with AuNPs. ....89

Figure 6.4 : AuNPs characterization : a) TEM micrograph showing AuNPs size and distribution (illustrated for a  $G_0$  gel, sample obtained close to the gel surface, arrows pointing AuNPs); b) HRTEM image of single AuNP, with corresponding lattice spacing; c) AuNPs size distribution histogram (calculated from the TEM micrographs by measuring  $\approx 200$  NPs, including  $G_0$  and  $G_{60}$  gels); d) UV-visible spectra of NG gels with AuNPs (dash/dot line: gel analyzed close to the surface; dashed line: gel analyzed in the inner region; dotted line: NG gel without AuNPs). .....90

Figure 6.5 : a) Catalytic reduction of 4-nitrophenol at 20 °C as a function of time and average pore diameter, as compared to non-porous gels NG (each data point for  $G_0$  and  $G_{240}$  corresponds to the average of 4 samples. Data point for  $G_{60}$  and NG gels correspond to the average of 6 and 3 samples, respectively. See standard deviations in SI, Figure S6.12); b) evolution of  $k_{app}$  at 20 °C, as a function of the average pore diameter, as compared to non-porous gels. The dashed line is a guide for the eye.  $k_{app}$  was calculated from the linear fittings, considering only the nearly linear part for NG gels; c) reduction of 4-nitrophenol with  $G_{60}$  gels, as a function of time and temperature, including the linear fittings. Note : a) and c) illustrate  $\ln(C_t/C_0)$  vs  $t$  to better evaluate if the reaction is pseudo-first-order.....94

Figure S6.6 : *In situ* synthesis of AgNPs into porous PNIPAAm hydrogels prepared from a polymer blend annealed during 240 min ( $G_{240}$ ) : a) PNIPAAm hydrogel loaded with  $Ag^{3+}$  ions and b) nanocomposite PNIPAAm gel embedded with AgNPs. ....98

Figure S6.7 : TEM micrograph showing well-dispersed AuNPs with an average diameter  $\approx 1.5$  nm (see examples pointed with white arrows), and agglomerated AuNPs (circled in red, for  $G_0$  gels). .....99

Figure S6.8 : Optical micrograph showing the spatial color distribution (within a non-porous gel with AuNPs) caused by AuNPs plasmon absorption. ....100

Figure S6.9 : Cross-sections showing AuNPs distribution into porous PNIPAAm hydrogels as a function of initial polymer blend annealing time, as compared to non-porous gels : a) 0 min (un-annealed blend); b) 60 min, c) non-porous gel. ....101

- Figure S6.10 : Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at 20 °C in the presence of a nanocomposite PNIPAAm/AuNPs gel (illustrated for a non-porous gel). During the reaction, the peak of 4-nitrophenol at 400 nm decreases and a new peak at 290 nm appears, due to the formation of 4-aminophenol. The ratio of the absorbance at time  $t$  to the absorbance at  $t = 0$  ( $A_t/A_0$ ) corresponds to the concentration ratio ( $C_t/C_0$ )..... 102
- Figure S6.11 : Relative concentration of 4-nitrophenol at 20 °C as a function of time, using porous PNIPAAm gels embedded with AgNPs : a) including standard deviations and b) linear fit ( $R^2=0.97$ ). Data reported for porous PNIPAAm hydrogels prepared from polymer blends annealed during 240 min ( $G_{240}$ ,  $t_{anneal} = 240$  min),  $k_{app} = 0.12$  min<sup>-1</sup>..... 103
- Figure S6.12 : 4-nitrophenol relative concentration, at 20 °C, as a function of time and average pore diameter, as compared to non-porous gels..... 104
- Figure 7.1 : Porous nanocomposite hydrogels prepared with polymer molds : a) porous PCL mold ( $t_{anneal} = 60$  min); b) morphology of porous PCL material ( $t_{anneal} = 240$  min); c) resulting porous PNIPAAm hydrogel (prepared by using a polymer blend annealed during  $t_{anneal} = 60$  min); d) morphology of porous PNIPAAm gel (pores in white, gel phase in black. Initial blend annealed during 240 min); e) gel with AuNPs (illustrated for a  $G_{240}$  gel), f) gel with AgNPs (illustrated for a  $G_{60}$  gel); g) gel with PdNPs (illustrated for a  $G_{60}$  gel). ..... 114
- Figure 7.2 : Nanoparticles characterization : TEM micrographs showing (a) AuNPs (arrows pointing AuNPs, illustrated for  $G_{60}$  gels) and (b) AgNPs (illustrated for  $G_{240}$  gels); HRTEM images of single (c) AuNP and (d) AgNP with corresponding lattice spacing; Size distribution histogram of (e) AuNPs and (f) AgNPs, (calculated by measuring ~ 200 Au and AgNPs). 117
- Figure 7.3 : Macroporous nanocomposite monolithic PNIPAAm hydrogel immobilized into a continuous-flow reactor system : a) hydrogel embedded with AuNPs trimmed into ~ 0.32 cm<sup>3</sup> cylinder (illustrated for  $G_{240}$  gel); b) cylinder-shaped nanocomposite hydrogel immobilized into a chemical-resistant barbed tube; c) reactor system equipped with a syringe pump and a manometer. The tube containing nanocomposite monoliths is connected to the reactor system. .... 118

Figure 7.4 : *p*-Nitrophenol conversion as a function of flow rate and (a) average pores size of PNIPAAm monoliths embedded with AuNPs, (b) volume of G<sub>240</sub> monoliths embedded with AuNPs, (c) NPs chemistries. Each data point corresponds to the average of 3 samples, except data point for G<sub>240Ag</sub> and G<sub>240Pd</sub> at flow rate  $Q = 200 \text{ ml.h}^{-1}$ , which corresponds to the average of 2 samples. Standard deviations are comprised in-between nearly 0% to 13.5% of the average value..... 123

Figure S7.5 : Macroporous hydrogels preparation using cocontinuous polymer blends : a) EPDM/PCL blend; b) porous PCL mold obtained after EPDM polymer phase extraction; c) PCL mold filled with hydrogel; d) porous hydrogel obtained after PCL phase extraction.<sup>[1]</sup> ..... 124

Figure S7.6 : Successive steps for the preparation of macroporous nanocomposite PNIPAAm monoliths (illustrated for G<sub>240</sub> gel) : a) porous hydrogel ( $\sim 1.2 \text{ cm}^3$  cube) trimmed in half ; b) porous monolith ( $\sim 0.32 \text{ cm}^3$ ) obtained after trimming one of the hydrogel halves; c) porous monolith loaded with gold ions; d) porous monolith embedded with AuNPs..... 127

Figure S7.7 : *p*-Nitrophenol conversion as a function of time, flow rate ( $Q$ ) and average pore size of PNIPAAm monoliths loaded with AuNPs (the same monoliths samples were used at  $Q = 20$  and  $120 \text{ ml.h}^{-1}$ , which maintained a constant catalytic activity for at least 3 h). Each data point corresponds to the average of 3 samples. Standard deviations are comprised in-between nearly 0% to 13% of the average value..... 128

Figure 8.1 : Couteau utilisé pour découper les nanocomposites. .... 132

Figure 8.2 : Monolithes chargés avec des nanoparticules d'or avec : a) forme parfaitement cylindrique; b) forme cylindrique incurvée..... 133

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Les sigles et abréviations utilisés dans la thèse ainsi que leur signification :

APS	Persulfate d'ammonium
Au	Or
Ag	Argent
AgNO <sub>3</sub>	Nitrate d'argent
Co	Cobalt
CO <sub>2</sub>	Dioxyde de carbone
Cu	Cuivre
DEAam	<i>N,N</i> -diéthylacrylamide
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EPDM	Éthylène-propylène-diène monomère
eV	Électron-volt
Fe	Fer
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Tétroxyde de fer
H <sub>2</sub>	Hydrogène
HAuCl <sub>4</sub>	Acide chloraurique
HDL	Hydroxyde double lamellaire
IR	Rayonnement infrarouge
LBG	Gomme de caroube
LSCT	« Lower critical solution temperature »

MCBL	Microscopie confocale à balayage laser
MBA	<i>N,N'</i> -Méthylènebisacrylamide
MBA	Microscopie électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
NaBH <sub>4</sub>	Borohydrure de sodium
NG	Gel non-poreux
Ni	Nickel
NPs	Nanoparticules
PAA	Poly(acide acrylique)
P(APTMACl)	Poly(3-acrylamidopropyle)-triméthylammonium chlorure
PCL	Poly(ε-caprolactone)
Pd	Palladium
PDEAAm	Poly( <i>N,N'</i> -diéthylacrylamide)
PDMAEMA	Poly( <i>N,N'</i> -diméthylaminoéthylméthacrylate)
Pd(OAc) <sub>2</sub>	Acétate de palladium
PE	Polyéthylène
PEG	Polyéthylène glycol
PEO-PPO	Poly(oxyde d'éthylène)-Poly(oxyde propylène)
PHEMA	Poly(hydroxyéthylméthacrylate)
PMAA	Poly(acide méthacrylique)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PNIPAAm	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamide)
PR	Prototypage rapide

PS	Polystyrène
Pt	Platine
PVA	Poly(alcool vinylique)
PVCL	Poly( <i>N</i> -vinylcaprolactam)
PVP	Poly(2-vinylpyridine)
Pv-T	Analyses des pressions, volumes et températures
SAXS	Diffusion des rayons X aux petits angles
T	Température
TEMED	Tétraméthyléthylènediamine
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
Tm	Température de fusion
Ro	Rhodium
Ru	Ruthénium
UV	Ultraviolet
1-D	Unidimensionnel
2-D	Deux dimensions
3-D	Trois dimensions
$m_{s,ini}$	Masse de l'échantillon avant extraction
$m_{s,fin}$	Masse de l'échantillon après extraction
$m_{EPDM \text{ in blend}}$	Masse du EPDM dans le mélange initial
$m_{blend}$	Masse totale du mélange initiale
$\phi_{pores}$	Fraction volumique des pores

$\varphi_{PCL}$	Fraction volumique de la phase PCL
$d_{pores}$	Taille de pore moyenne
$d_{PCL}$	Taille des domaines PCL
$S$	Surface
$P$	Périmètre
$P$	Pression
$A$	Aire
$t$	Temps
$t_{anneal}$	Temps du recuit statique
$T_{processing}$	Température à laquelle les mélanges polymères sont préparés
$k_{app}$	Constante cinétique apparente
$t_{mixing}$	Temps de mélange des polymères
$G_{\text{«numéro»}}$	Gel poreux – le numéro corresponde au temps du recuit statique des mélanges
WR	« Water retention »
WU	« Water uptake »
SR	« Swelling ratio »
$C_t$	Concentration à temps $t$
$C_0$	Concentration à $t = 0$
$\mu T$	« Micro-computed tomography »
$t_{90\%,L}$	« Time to lose 90% of the initial hydrogel mass »
$t_{90\%,G}$	« Time to reabsorb 90% of the original hydrogel mass »



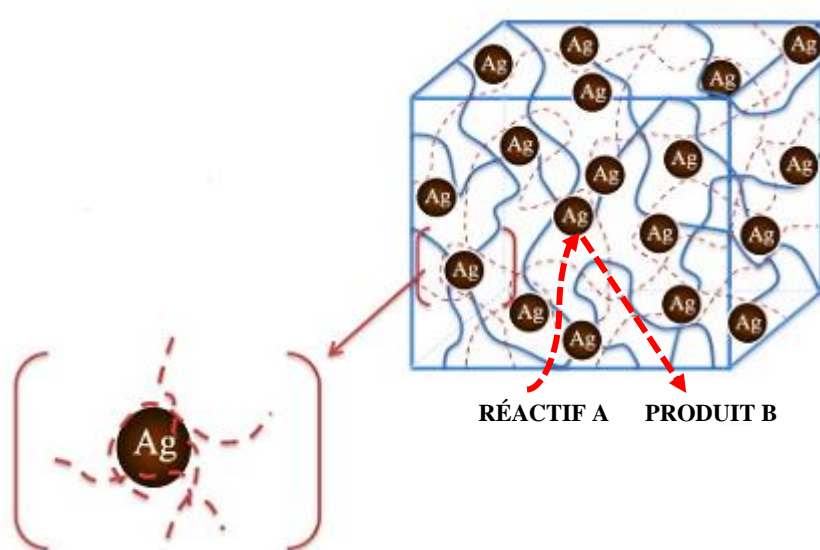
## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Environ 85 % des réactions chimiques industrielles sont catalysées, permettant de réduire considérablement leurs coûts.<sup>[1]</sup> Ainsi, plus de 80 % des produits utilisés dans notre quotidien, tels que les textiles, les plastiques, les carburants, les médicaments sont obtenus au moins par une étape catalytique.<sup>[2]</sup> Pour respecter les principes de la chimie verte,<sup>[3]</sup> les procédés catalytiques industriels sont de plus en plus orientés vers la nanocatalyse supportée - des nanoparticules (NPs) catalytiques immobilisées sur (ou dans) un support.

Les nanoparticules de métaux nobles (*p. ex.*, l'or (Au), le palladium (Pd), l'argent (Ag), le platine (Pt)) catalysent un grand nombre de réactions chimiques (*p.ex.*, l'hydrogénation des nitroarènes et phénols,<sup>[4]</sup> les réactions de Heck – le couplage de styrène et iodobenzène,<sup>[4b]</sup> l'oxydation des alcènes,<sup>[5]</sup>) dans des conditions douces et vertes – à basse température et à pression modérée,<sup>[4b, 4c]</sup> minimale (ou pas de) génération de sous-produits toxiques,<sup>[4a]</sup> l'utilisation de l'eau comme milieu réactionnel (ou sans solvant).<sup>[4b, 4c, 5]</sup> Cependant, la taille nanoscopique (comprise entre 1-10 nm) rend les particules thermodynamiquement instables, ce qui provoque leur agrégation et la perte des propriétés catalytiques. De surcroît, des opérations sophistiquées sont nécessaires pour séparer complètement les nanoparticules du milieu réactionnel. Clairement, la stabilisation et la récupération simple des NPs sont des paramètres clés pour développer des procédés « nanocatalysés ».

Les hydrogels sont des candidats prometteurs pour immobiliser des NPs catalytiques. Ils sont composés de réseaux tridimensionnels de chaînes polymères, connectées par des liaisons physiques ou chimiques, et capables de retenir de grandes quantités d'eau (plus de 95 wt%). Les NPs sont souvent synthétisées dans le volume des hydrogels.<sup>[6]</sup> Le réseau tridimensionnel hydraté protège les particules et les stabilise pour une longue durée (**Figure 1.1**).<sup>[6a, 6b, 7]</sup> En outre, les gels possèdent des propriétés très utiles pour la nanocatalyse. En premier lieu, la perméabilité de ces matériaux les rend comparables aux liquides,<sup>[8]</sup> permet la diffusion des réactifs (et des produits) vers (et à partir) de la surface active des NPs (Figure 1.1). Deuxièmement, un grand nombre de

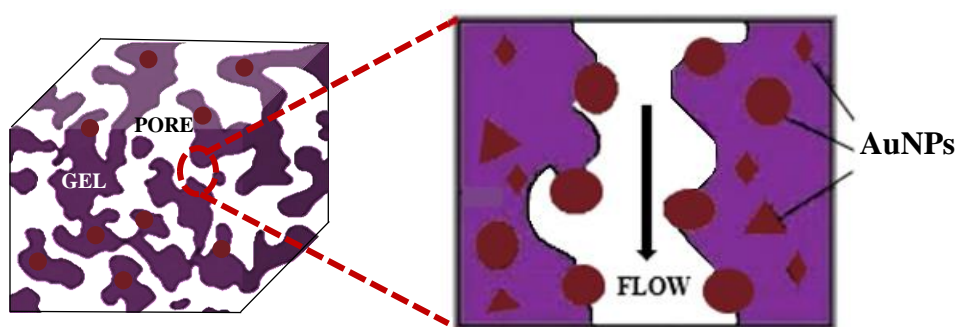
gels sont sensibles à divers stimuli externes (*p.ex.*, pH, température, éclairage), c'est-à-dire qu'ils peuvent changer de dimensions macroscopiques - ils peuvent gonfler ou dégonfler en réponse à la variation d'une (ou de plusieurs) condition(s) externe(s). Cette propriété permet de moduler l'activité catalytique.<sup>[9]</sup>



**Figure 1.1** : Catalyse à la surface des nanoparticules d'argent (Ag) immobilisées dans la matrice d'un hydrogel de poly(acrylamide). Figure adaptée de Vimala et *al.* (2009).<sup>[10]</sup> Copyright (2009) Elsevier.

Les hydrogels peuvent avoir des dimensions macroscopiques ( $> 0.1$  cm), microscopiques ( $0.1 - 100$   $\mu\text{m}$ ) ou nanoscopiques ( $1 - 100$  nm). La récupération des hydrogels macroscopiques dans un milieu réactionnel est simple, sans utilisation d'opérations sophistiquées et/ou dispendieuses – ce qui n'est pas le cas avec des gels de tailles nano/microscopiques. Cependant, lorsque les NPs sont immobilisées dans le volume d'hydrogels macroscopiques, le taux de réaction catalytique est relativement faible,<sup>[7]</sup> en raison de la surface d'échange limitée entre le gel et le milieu environnant, et le long chemin de diffusion vers les (et à partir des) particules réactives. De plus, le passage des liquides par convection à travers le volume des macrogels est inhibé par le réseau macromoléculaire compact et dense, limitant significativement la possibilité de catalyse en écoulement continu – un obstacle important pour des applications industrielles.

La génération de réseaux de macropores ( $> 50$  nm, IUPAC) interconnectés et distribués dans l'ensemble du volume des macrogels permet d'augmenter l'aire d'échange avec le milieu environnant, rend les nanoparticules plus accessibles et permet la circulation des liquides à travers les matériaux (**Figure 1.2**).<sup>[11]</sup> En même temps, la récupération de ces hydrogels macroscopiques dans le milieu réactionnel reste simple et moins coûteuse. Dans la littérature, on trouve plusieurs méthodes permettant la préparation de macrogels avec des porosités interconnectées. Cependant, jusqu'à tout récemment, aucune technique ne permettait de contrôler avec précision le diamètre moyen des pores, leur interconnectivité et leur pourcentage volumique, dans l'ensemble du matériau, pour une large gamme de tailles de pores atteignables, et pour des hydrogels de chimies et de dimensions macroscopiques variées. C'est pourquoi il y a une quasi-absence de corrélation entre le taux de réaction catalytique, la microstructure des macrogels poreux, et les paramètres expérimentaux d'écoulement.



**Figure 1.2** : Hydrogel macroporeux chargé avec des nanoparticules d'or (AuNPs). Figure adaptée d'Aldabergenov et *al.* (2017).<sup>[12]</sup> Copyright (2017) IEEE.

La génération de porosités contrôlées et interconnectées est aussi nécessaire lorsque des macrogels sensibles aux conditions externes sont utilisés pour immobiliser et moduler l'activité des nanoparticules catalytiques. Ces matériaux montrent des réponses relativement lentes,<sup>[13]</sup> c'est-à-dire que lorsqu'une condition physique et/ou (bio)chimique est modifiée, les macrogels sensibles changent lentement de dimensions macroscopiques. Cela limite leur application dans divers domaines, y compris la nanocatalyse, pour moduler l'activité des NPs. La génération de porosités

interconnectées dans le volume des macrogels sensibles améliore leur réponse – les réseaux de pores servent de canaux pour évacuer ou absorber les molécules du solvant et en conséquence, le matériau dégonfle et gonfle assez rapidement.<sup>[13-14]</sup> Cependant, comme aucune technique ne permettait jusqu'à tout récemment de bien contrôler les paramètres de porosités, des corrélations précises entre la microstructure des macrogels et leurs réponses restent également à être développées.

Récemment, le groupe de Virgilio et *al.* (2014) a mis au point une nouvelle méthode de préparation de macrogels poreux, basée sur l'utilisation de mélanges de polymères non-miscibles cocontinus.<sup>[15]</sup> En contrôlant les paramètres du mélange, une morphologie comportant deux phases polymères entièrement continues partout dans le volume du matériau est obtenue. La taille caractéristique des phases peut varier sur une gamme allant de 1 à 1000  $\mu\text{m}$ , en utilisant des agents compatibilisants ou en contrôlant la structure par les phénomènes d'instabilités capillaires pendant des recuits statiques. Ces mélanges polymères cocontinus peuvent ensuite être utilisés comme moules pour préparer des hydrogels macroporeux, tel que décrit à la Section 3.1.2.1. La méthode permet un contrôle précis sur les paramètres de porosités. Cependant, elle n'a pas encore été utilisée pour la préparation de macrogels réticulés chimiquement et sensibles aux conditions externes, ni pour la préparation de nanocomposites hydrogels/nanoparticules catalytiques.

## **CHAPITRE 2 HYPOTHÈSE ET OBJECTIFS DE RECHERCHE**

### **2.1 Hypothèse de recherche**

Lorsque des nanoparticules catalytiques sont immobilisées dans des macrogels ( $> 0.1$  cm) contenant des macropores interconnectées et distribuées dans l'ensemble du volume, le contrôle précis des paramètres microstructuraux (diamètre moyen et pourcentage volumique des pores et de la phase gel) permet d'accélérer la cinétique de réaction catalytique par rapport aux gels non-poreux, et d'établir des corrélations entre la microstructure des matériaux et le taux de réaction catalytique, dans des conditions « batch » (statiques) et en écoulement continu. De plus, l'activité catalytique peut également être modulée lorsque les macrogels sont sensibles au changement d'une ou de plusieurs conditions externes, réponse qui peut être corrélée avec les paramètres de porosité.

### **2.2 Objectif principal**

Développer des nanocomposites macrogels macroporeux-nanoparticules catalytiques haute performance pour des applications en catalyse hétérogène en écoulement continu.

### **2.3 Objectifs spécifiques**

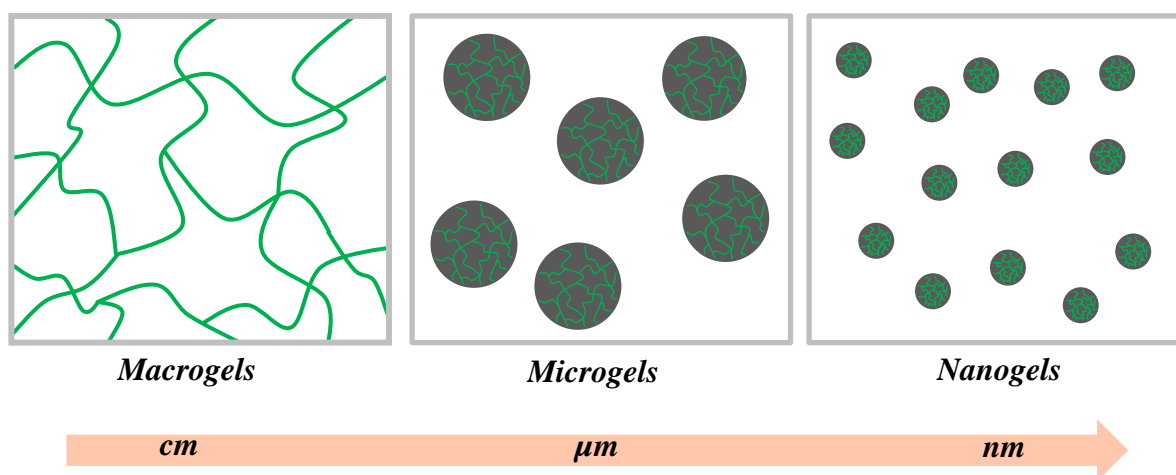
1. Développer des macrogels thermosensibles macroporeux réticulés chimiquement, en adaptant la méthode basée sur les mélanges de polymères non miscibles cocontinus, et établir des corrélations entre la microstructure des matériaux et leurs réponses suite à un changement de température;

2. Synthétiser des macrogels macroporeux contenant des nanoparticules catalytiques de métaux nobles et établir des corrélations entre la microstructure des matériaux et le taux de réaction catalytique;
3. Immobiliser les macrogels macroporeux chargés avec des nanoparticules catalytiques dans un réacteur en écoulement continu, et établir des corrélations entre la microstructure des matériaux, le taux de réaction catalytique et les paramètres expérimentaux d'écoulement.

## CHAPITRE 3 REVUE DE LA LITTÉRATURE

### 3.1 Hydrogels macroporeux pour immobiliser des nanoparticules catalytiques

Un hydrogel est un réseau tridimensionnel composé d'un polymère hydrophile réticulé pouvant absorber une grande quantité d'eau ( $\sim 95$  wt%). Les points de réticulation entre les chaînes polymères peuvent être de nature chimique ou physique. Selon leurs dimensions, les hydrogels peuvent être macroscopiques ( $> 0.1$  cm), microscopiques ( $0.1 - 100$   $\mu\text{m}$ , IUPAC) ou nanoscopiques ( $1 - 100$  nm, IUPAC) (**Figure 3.1**). Dans ce travail, on s'intéressera particulièrement aux hydrogels chimiques macroscopiques ( $\sim 1$  cm<sup>3</sup>), microstructurés avec des macroporosités ( $> 50$  nm, IUPAC) contrôlées et interconnectées, et utilisés pour immobiliser des nanoparticules catalytiques.



**Figure 3.1** : Familles d'hydrogels selon leurs dimensions. Figure adaptée d'Yallapu et *al.* (2011).<sup>[16]</sup> Copyright (2011) Elsevier.

Les hydrogels regroupent une variété de caractéristiques notables, résumées comme suit :

- Grande teneur en eau (plus de 95wt%);

La grande teneur en eau contribue à une meilleure biocompatibilité des hydrogels. De plus, ces matériaux sont des solides mous possédant une structure très semblable à celle des tissus naturels.

- Réseau tridimensionnel poreux;

L'espace entre les chaînes polymères (en anglais, *mesh size*) est généralement compris entre 10 – 100 Å.<sup>[17]</sup> Cette caractéristique est particulièrement importante pour la séparation de divers solutés et la libération de médicaments. De plus, les pores du réseau peuvent servir pour contrôler la croissance de diverses nanoparticules catalytiques, lorsque celles-ci sont synthétisées *in situ* dans la matrice des hydrogels.<sup>[18]</sup>

- Propriétés mécaniques ajustables;

Les propriétés mécaniques des hydrogels peuvent être ajustées en utilisant un grand nombre de stratégies, parmi lesquelles on trouve l'ajout de particules inorganiques,<sup>[19]</sup> ou la préparation de matériaux avec réseaux interpénétrés.<sup>[20]</sup> Par exemple, Hu et Chen (2014) ont montré que des hydrogels de polyacrylamide chargés avec hydroxyde double lamellaire (HDL) (~ 2.3 wt%) démontrent un allongement à la rupture ~ 6000 % supérieur par rapport aux gels non-chargés avec HDL.<sup>[19]</sup>

- Propriétés de transport;

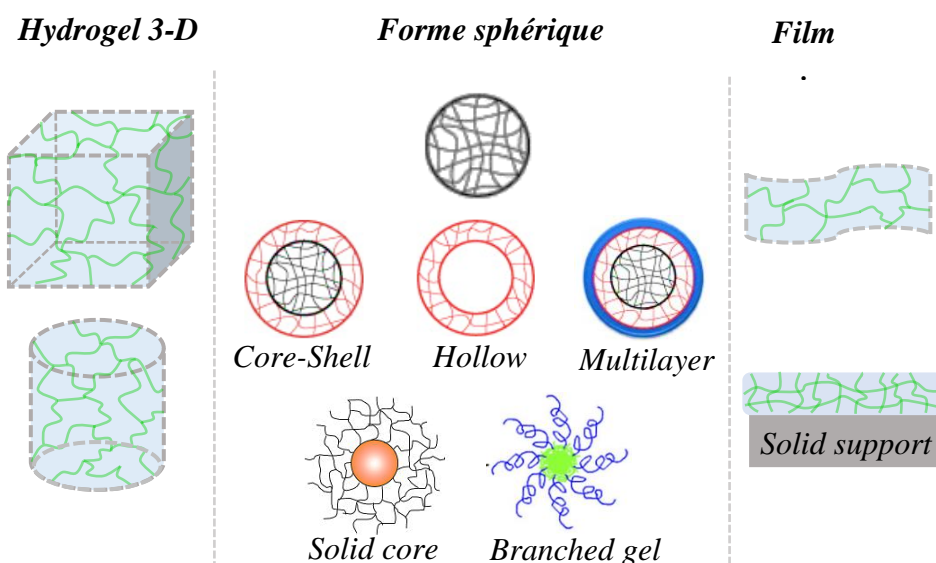
Comparé aux autres matériaux solides, la structure à base d'eau donne aux hydrogels une perméabilité significative, très comparable à celle des liquides.<sup>[8]</sup> Cette caractéristique interpelle le domaine de la nanocatalyse, de la régénération tissulaire, ou encore de la séparation membranaire. Cependant, la résistance au transport massique et thermique sera proportionnelle à l'épaisseur du matériau (les lois de Fick et de Fourier), ce qui limite les applications potentielles des macrogels (> 0.1 cm).



### 3.1.1 Classifications des hydrogels

Les hydrogels sont obtenus par une transition de phases appelée *sol-gel*. Au cours de la préparation, une solution aqueuse (eau ou alcool) contenant les molécules précurseurs (polymères ou monomères), le *sol*, se transforme en un solide mou (le *gel*) par la formation de jonctions, ou points de réticulation, entre les chaînes polymères. Les interactions entre les macromolécules sont de nature chimique ou physique. Les hydrogels chimiques sont formés de liaisons covalentes procurant un caractère "permanent" aux points de réticulation, et donc aux matériaux obtenus. Avec un changement des conditions externes (*p.ex.*, pH, température), les liaisons ne se rompent pas. Contrairement aux hydrogels chimiques, les gels physiques sont constitués de nœuds de réticulation "réversibles", permettant une transition *gel-sol* (ou inverse) sous certaines conditions.<sup>[21]</sup> Cependant, bien que les hydrogels soient classés selon la nature des liens, de nombreux autres paramètres permettent de les distinguer (**Tableau 3.1**).

Selon leur morphologie, les hydrogels peuvent être classés en trois formats génériques (**Figure 3.2**) : *hydrogel 3-D, forme sphérique, et film mince*. Les hydrogels 3-D prennent la forme du contenant dans lequel le *sol* est coulé avant la gélification.



**Figure 3.2** : Classification des hydrogels selon leur morphologie.<sup>[22]</sup> Copyright (2012), (2007), (2007) Elsevier.

**Tableau 3.1 : Exemples d'hydrogels classés selon divers paramètres.**<sup>[21, 23]</sup>

<i>Classification</i>	<i>Contenu</i>	<i>Exemples</i>
<i>Source</i>	<i>Naturelle</i>	Chitosane, Alginate, Gélatine, Collagène
	<i>Synthétique</i>	Poly(hydroxyéthylméthacrylate) (PHEMA), Poly(alcool vinylique) (PVA), Polyéthylène glycol (PEG)
<i>Types de liaisons</i>	<i>Chimique</i>	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamide) (PNIPAAm), Poly(acide acrylique) (PAA), Poly(alcool vinylique) (PVA)
	<i>Physique</i> - Fortes - Faibles	Gélatine, Copolymères à blocs d'élastomères Xanthane, Gomme arabique
<i>Composant</i>	<i>Homopolymère</i>	Agarose, Poly(acide acrylique) (PAA), Acide hyaluronique
	<i>Copolymère</i>	Alginate, Dextrane
<i>Charge du réseau à pH neutre</i>	<i>Cationique</i>	Chitosane, Polylysine
	<i>Anionique</i>	Poly(acide acrylique), Acide hyaluronique, Carraghénane
	<i>Neutre</i>	Poly(hydroxyéthylméthacrylate) (PHEMA), Dextrane, Agarose
	<i>Amphiphilique</i>	Gélatine, Fibrine, Carboxyméthyl chitine

Le **Tableau 3.2** présente une série d'hydrogels couramment utilisés dans divers domaines de recherche et d'applications.

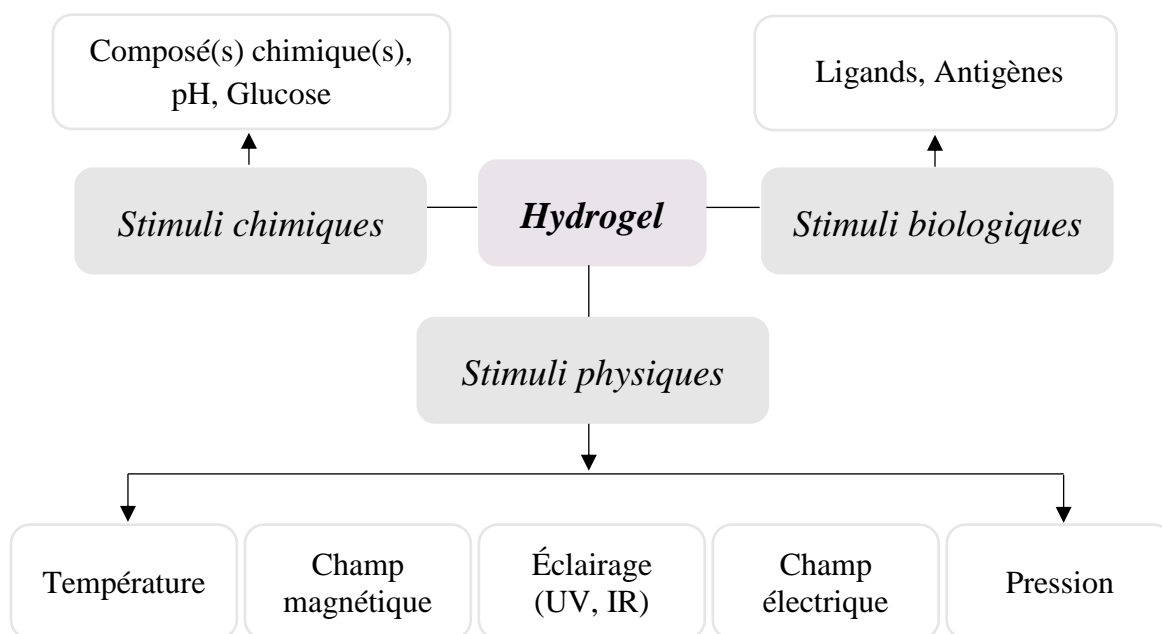
**Tableau 3.2 : Exemples d'hydrogels couramment utilisés et leurs caractéristiques.** [21, 23a, 24]

<i>Hydrogel</i>	<i>Source</i>	<i>Types de liaisons</i>	<i>Composant</i>	<i>Méthode de réticulation</i>	<i>Charge du réseau à pH neutre</i>
<i>Alginate</i>	Naturelle	Liaisons ioniques	Copolymère	Complexation ionique	Anionique
<i>PNIPAAm</i>	Synthétique	Liaisons covalentes	Homopolymère	Polymérisation radicalaire	Neutre
<i>PHEMA</i>	Synthétique	Liaisons covalentes	Homopolymère	Polymérisation radicalaire	Neutre
<i>Chitosane</i>	Naturelle	Liaisons hydrogènes; électrostatiques; hydrophobes; covalentes	Homopolymère	Choix multiple	Cationique
<i>Agarose</i>	Naturelle	Doubles hélices	Homopolymère	Thermogélification	Neutre
<i>PAA</i>	Synthétique	Liaisons covalentes	Homopolymère	Polymérisation radicalaire	Anionique
<i>PEG</i>	Synthétique	Liaisons covalentes	Homopolymère	Polymérisation radicalaire ou par étapes	Neutre
<i>Gélatine</i>	Naturelle	Doubles et triples hélices	Protéine dénaturée	Thermogélification	Amphiphile, dépend du point isoélectrique

### 3.1.1.1 Hydrogels chimiques sensibles aux conditions externes

Certains gels réticulés chimiquement peuvent changer de dimensions macroscopiques, associées à des changements de leurs propriétés (mécaniques, électriques, optiques, ou la variation de l'activité (bio)chimique),<sup>[25]</sup> en réponse à un ou plusieurs stimuli externes. Ces conditions externes peuvent être de natures physiques, chimiques et/ou biologiques (**Tableau 3.3**).

**Tableau 3.3 : Divers stimuli externes.**<sup>[26]</sup>



Le **Tableau 3.4** présente des exemples de polymères, de groupements polymériques, ainsi que de micro(nano)particules, utilisés pour préparer des gels chimiques sensibles aux changements de certaines conditions externes. Une sensibilité multiple est possible en combinant deux ou plusieurs polymères sensibles (*p.ex.*, copolymériser *N*-isopropylacrylamide avec l'acrylique acide pour obtenir un copolymère pH et thermosensible),<sup>[27]</sup> ou en les utilisant en combinaisons avec des groupements sensibles au changement de l'éclairage, avec des biomacromolécules, ou encore des

micro(nano)particules magnétiques.<sup>[28]</sup>

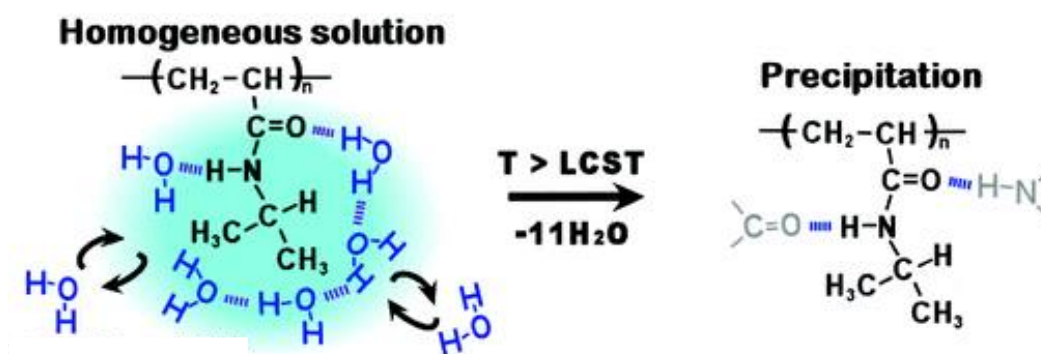
**Tableau 3.4 : Exemples des polymères, des groupements polymériques et de nanoparticules, utilisés pour préparer des hydrogels chimiques sensibles aux conditions externes.**<sup>[28a, 28c, 29]</sup>

<i>Stimulus</i>	<i>Exemples</i>	<i>Transition des phases</i>
<b>Température</b>	Poly( <i>N</i> -isopropylacrylamide) PNIPAAm	30 – 32 °C
	Poly( <i>N,N'</i> -diéthylacrylamide) (PDEAAm)	25 – 35 °C
	Poly( <i>N</i> -vinylcaprolactam) (PVCL)	25 – 35 °C
	Poly(éthylène oxyde)-Poly(propylène oxyde) (PEO)-(PPO)	20 – 85 °C
<b>pH</b>	Poly(acide acrylique) (PAA)	pH 4 – 8
	Poly(acide méthacrylique) (PMAA)	pH 4 – 8
	Poly(2-vinylpyridine) (PVP)	pH < 5
	Poly( <i>N,N'</i> -diméthyle aminoéthyle méthacrylate) (PDMAEMA)	pH ~ 7.5
<b>Éclairage</b>	Groupements d'azobenzène	Trans et cis – 366 nm
	Groupements de spiropyran	Ouvert et fermé – 436 nm
	Groupements de coumarine	Dimérisation > 310 nm
<b>Glucose</b>	Glucose oxydase, catalase	Production de l'acide gluconique
<b>Champ magnétique</b>	Micro(nano)particules magnétiques ( <i>p.ex.</i> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , CoPt) immobilisées dans la matrice des hydrogels	La fréquence magnétique dépend des applications visées

### 3.1.1.1 Hydrogels de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)

Les hydrogels de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) sont thermosensibles. Ils sont souvent utilisés sous diverses géométries, telles que des membranes, des nanogels, des couches minces, des microgels, ou encore des macrogels.

Les hydrogels de PNIPAAm subissent un changement de volume réversible à une température critique LCST (en anglais, *Lower Critical Solution Temperature*). L'origine de cette variation est la composition des macromolécules, plus précisément les groupements hydrophiles (amide) et les groupements hydrophobes (isopropyl) (**Figure 3.3**). Au-dessous de la température critique ( $< 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), les groupements hydrophiles forment des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau. Celles-ci s'organisent autour des groupements hydrophobes et l'hydrogel devient hydraté et gonflé. Lorsque la température atteint  $\sim 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ , les liaisons hydrogène s'affaiblissent, et se rompent lorsque la température continue d'augmenter. Les groupements hydrophobes se replient sur eux-mêmes et en conséquence, les molécules d'eau sont expulsées hors du matériau. Le gel devient déshydraté et dégonflé.



**Figure 3.3** : Transition de phase dans la macromolécule de PNIPAAm.<sup>[30]</sup> Copyright (2006) American Chemical Society.

Les macrogels ( $> 0.1\text{ cm}$ ) de PNIPAAm montrent une réponse relativement lente suite à un changement de température.<sup>[13, 31]</sup> Ce phénomène est dû aux effets combinés (1) de la taille du gel,<sup>[32]</sup> (2) de la diffusion collective du réseau polymère dans le solvant, estimée à  $10^{-7}\text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ,<sup>[32]</sup>

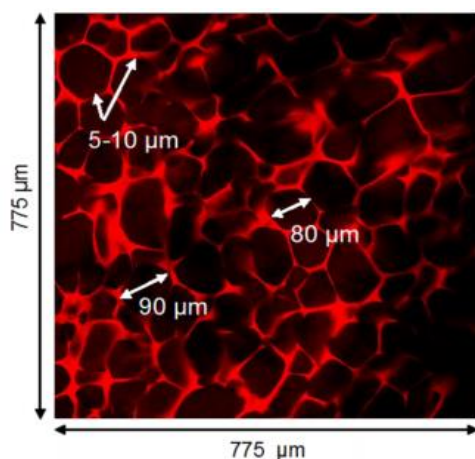
et (3) de la création d'une couche imperméable à la surface du matériau lorsque la température atteint  $\sim 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>[13a]</sup> Tanaka et Fillmore (1979) ont démontré qu'un gel de  $\sim 1\text{ mm}$  de diamètre (géométrie sphérique) plongé dans l'eau, atteint un équilibre après  $\sim 7\text{ h}$ . En doublant le diamètre ( $\sim 2.2\text{ mm}$ ), le temps d'équilibration augmente à  $\sim 40\text{ h}$ .<sup>[32]</sup> Ainsi, Tokuyama et Kanehara (2007) ont montré qu'un gel de  $6\text{ mm}$  de diamètre et de  $6\text{ mm}$  d'épaisseur prend  $\sim 15\text{ h}$  pour expulser  $\sim 80\%$  de la masse initiale d'eau.<sup>[13b]</sup> Pour pallier cet inconvénient, une solution originale consiste à la création de porosités dans la matrice de ces gels.<sup>[13-14]</sup> Un réseau de pores interconnectés permet d'augmenter l'aire d'échange avec le milieu externe et en conséquence, la vitesse de réponse des matériaux. Serizawa et *al.* (2002) ont montré qu'un gel poreux de PNIPAAm ( $1\text{ mm}$  de diamètre et  $10\text{ mm}$  d'hauteur) éjecte les molécules d'eau  $\sim 80$  fois plus rapidement qu'un gel non-poreux de la même taille.<sup>[14]</sup> Cependant, le contrôle précis des paramètres de porosité est indispensable pour pouvoir optimiser la réponse d'hydrogels chimiques sensibles aux conditions externes.

### 3.1.2 Technique de préparation de macrogels macroporeux

La génération de macroporosités interconnectées dans l'ensemble du volume d'un macrogel permet d'améliorer le transport de matière et d'énergie par convection, et donc de diversifier les applications envisageables. Les macrogels macroporeux contiennent des pores de taille (diamètre)  $> 50\text{ nm}$  (IUPAC). Pour obtenir ce type de porosité dans les matériaux hydratés, on trouve un certain nombre de techniques dans la littérature. Cependant, il est à noter que jusqu'à tout récemment, aucune méthode ne permettait de bien contrôler le diamètre moyen des pores, leur interconnectivité, leur pourcentage volumique dans la matrice, ainsi que la gamme de tailles de pores accessibles (**Tableau 3.5**).

Les techniques généralement utilisées sont :

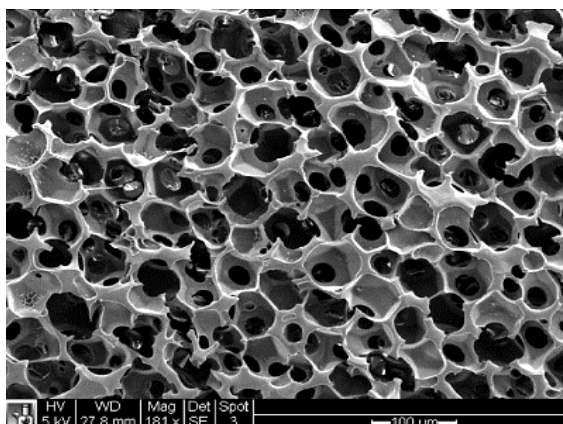
- La *cryogélation* (« *cryogels* ») qui consiste à congeler le *sol* (mélange polymère-solvant) en abaissant la température entre  $-12$  et  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les réactions de réticulation ont lieu dans le film d'eau autour des cristaux de glace générés. Après la réticulation, la température est augmentée de nouveau ( $\sim 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), les cristaux de glace fondent, et un gel macroporeux est formé (**Figure 3.4**).



**Figure 3.4** : Cryogel d'acide hyaluronique. Image prise par MCBL sur un gel hydraté.<sup>[33]</sup>

Copyright (2016) American Chemical Society.

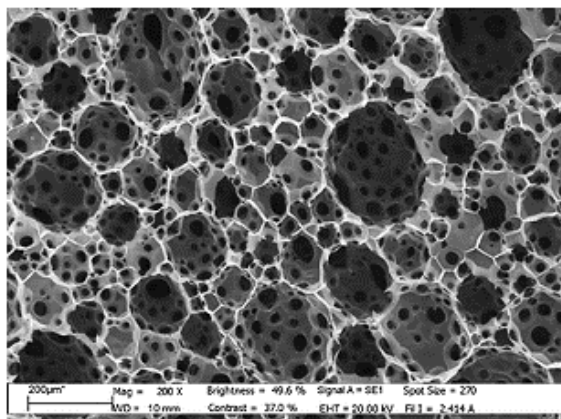
- *Utilisation d'agents porogènes* – la méthode consiste à mélanger le *sol* avec des particules d'une taille précise. Après la gélification, les particules sont dissoutes avec un solvant sélectif pour ne laisser que le gel macroporeux (**Figure 3.5**).



**Figure 3.5** : Hydrogel poreux de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) préparé en utilisant des microparticules de PMMA comme agent porogène. Image prise par MEB sur un échantillon déshydraté.<sup>[34]</sup> Copyright (2010) American Chemical Society.

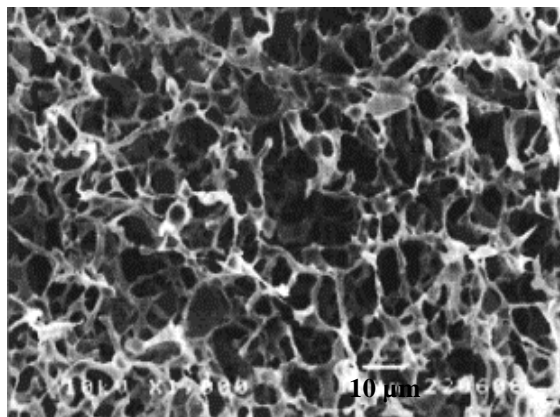


- *Moussage au gaz* – la méthode consiste à injecter (ou à générer) un gaz inerte dans le *sol* et d'en stabiliser les bulles pour garder la structure poreuse après la réticulation (**Figure 3.6**).



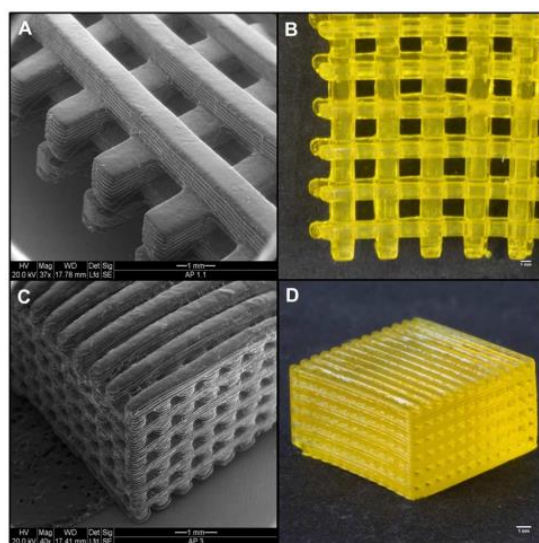
**Figure 3.6** : Gélatine poreuse préparée par la méthode moussage au gaz. Image prise par MEB sur un échantillon déshydraté.<sup>[35]</sup> Copyright (2010) Royal Society of Chemistry.

- *Séparation de phases* – la méthode consiste à mélanger le *sol* avec un solvant approprié engendrant une séparation des phases. C'est-à-dire, pendant la réaction de réticulation, les macromolécules se bouclent et s'entrelacent les unes aux autres. En conséquence, l'espace entre les chaînes polymères (en anglais *mesh size*) augmente considérablement et le gel obtenu contient des macropores (**Figure 3.7**).



**Figure 3.7** : Hydrogel poreux de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) préparé par la séparation de phases. Image prise par MEB sur un échantillon déshydraté.<sup>[36]</sup> Copyright (2002) American Chemical Society.

Les technologies de prototypage rapides (PR) permettent un meilleur contrôle sur la taille moyenne des pores, leur orientation et interconnectivité. Elles regroupent plusieurs procédés (*Laser-based systems*, *Nozzle-based systems* et *Printer-based systems*) basés sur la construction du gel couche par couche (**Figure 3.8**). Le pourcentage volumique des pores peut atteindre ~ 90%.<sup>[37]</sup> Cependant, il existe des limitations au niveau de la résolution spatiale des systèmes, de la stabilité du gel obtenu, de la gamme des matériaux applicables, et au niveau de l'architecture interne du gel macroporeux.<sup>[37]</sup>



**Figure 3.8** : Hydrogel de poly(acrylamide) préparé par traçage 3-D.<sup>[38]</sup>

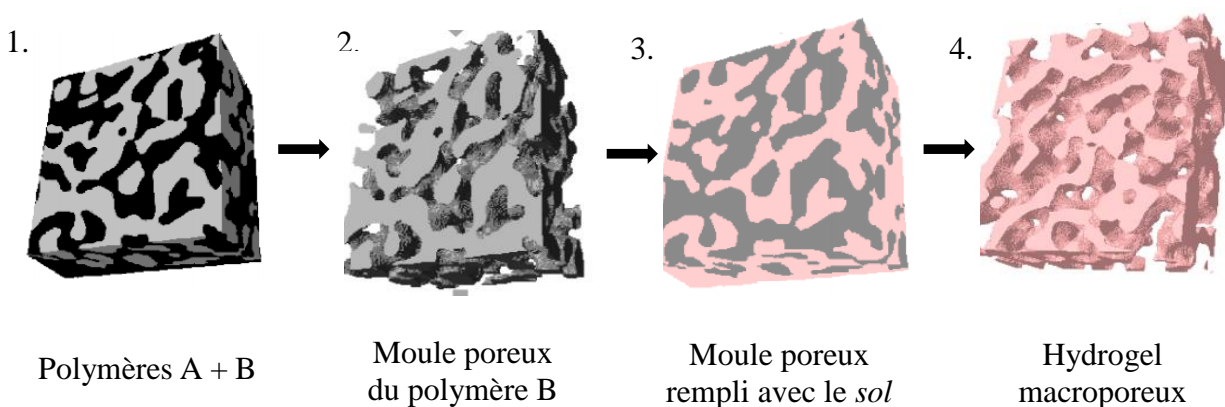
**Tableau 3.5 : Méthodes de préparation de macrogels poreux – caractéristiques, avantages et inconvénients.**

<i>Méthode</i>	<i>Porosité (wt%)</i>	<i>Taille des pores atteignable (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<i>Cryogélation<sup>[39]</sup></i>	<i>~ 99</i>	<i><math>1 &lt; d &lt; 300</math></i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthode peu coûteuse</li> <li>- Adaptable pour divers types de gels</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peu de contrôle sur la taille moyenne et l'orientation des pores. Contrôle moyen sur l'interconnectivité des pores</li> </ul>
<i>Agents porogènes<sup>[40]</sup></i>	<i>20 – 98</i>	<i>30 – 600</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthode simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation de solvants organiques</li> <li>- Peu de contrôle sur la connectivité et l'orientation des pores</li> <li>- Particules résiduelles dans le gel</li> </ul>
<i>Moussage aux gaz<sup>[40b, 41]</sup></i>	<i>&lt; 95</i>	<i>30 – 600</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pas de solvants utilisés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible contrôle sur la taille moyenne et l'interconnectivité des pores</li> <li>- Agents tensioactifs résiduels</li> </ul>
<i>Séparation des phases<sup>[40c, 42]</sup></i>	<i>&lt; 93</i>	<i>10 – 130</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Facilement réalisable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peu de contrôle sur la taille moyenne, le degré de l'orientation et l'interconnectivité des pores</li> <li>- Utilisation de solvants toxiques</li> </ul>

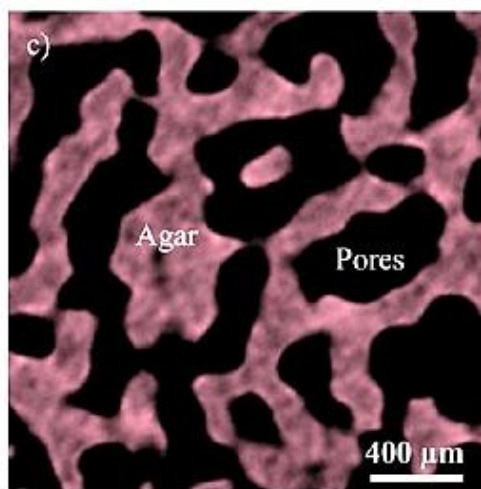
### 3.1.2.1 Hydrogels poreux à partir de mélanges de polymères cocontinus

Tel que mentionné ci-dessus, le groupe de Virgilio et *al.* (2014) a récemment développé une nouvelle méthode pour préparer des hydrogels physiques macroporeux à partir de mélanges de polymères non miscibles et cocontinus.<sup>[15]</sup> La méthode comporte 4 étapes principales (**Figure 3.9**) :

1. Mélange de deux polymères non miscibles à l'état fondu et dans des conditions permettant le développement d'une morphologie entièrement cocontinue (polymère A/B 50/50 vol.%).
2. Extraction sélective du polymère A en utilisant un solvant approprié pour obtenir une matrice poreuse de polymère B.
3. Injection du *sol* (solution polymère et/ou monomères-solvant) dans la matrice poreuse suivi d'une réticulation *in situ*.
4. Dissolution du polymère B (la matrice polymère poreuse) en utilisant un solvant approprié pour obtenir un hydrogel macroporeux (**Figure 3.10**).



**Figure 3.9** : Hydrogel poreux préparé à partir d'un mélange de deux polymères non miscibles formant une microstructure cocontinue.<sup>[15]</sup> Copyright (2014) American Chemical Society.



**Figure 3.10** : Hydrogel macroporeux d'agarose. Image prise par microtomographie au rayons X sur un échantillon hydraté.<sup>[15]</sup> Copyright (2014) American Chemical Society.

La méthode possède les avantages suivants :

- 1) Contrôle précis sur la taille moyenne et le pourcentage volumique des pores (et de la phase gel);
- 2) Les pores sont entièrement interconnectés dans tout le volume;
- 3) Les moules polymère et les hydrogels poreux ont des dimensions macroscopiques similaires;
- 4) Le diamètre moyen des pores peut varier entre  $\sim 1 - 1000 \mu\text{m}$ ;
- 5) Une grande variété de polymères et de gels peuvent être utilisés;
- 6) Possibilité de préparation d'hydrogels macroporeux à grande échelle.

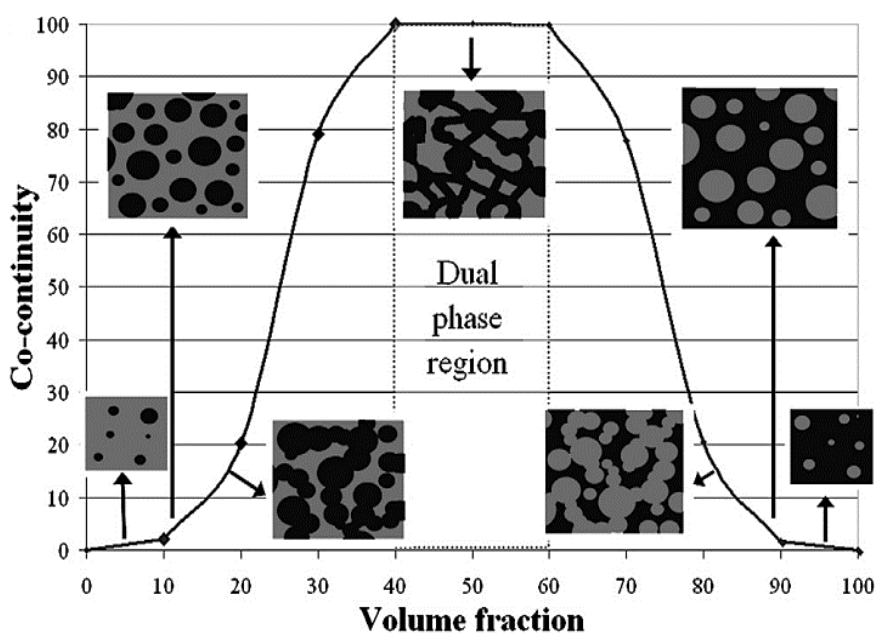
### **3.1.2.1.1 Mélanges de polymères non miscibles – morphologie cocontinue**

Comme la plupart des polymères sont souvent non miscibles au niveau moléculaire (thermodynamique de mélange défavorable), les mélanges à l'état fondu conservent des phases distinctes. La distribution, la morphologie et la taille de ces phases vont dépendre de plusieurs paramètres, tels que le rapport des viscosités, les conditions du mélange, la tension interfaciale, et

le rapport des élasticités.<sup>[43]</sup> La morphologie obtenue représente un équilibre entre la rupture et la coalescence des phases.<sup>[43]</sup>

Les mélanges binaires non miscibles forment différentes structures dépendamment de la proportion de chacun des composants (**Figure 3.11**).<sup>[43-44]</sup> Lorsque la phase A est minoritaire, elle se disperse sous forme de gouttelettes dans la matrice B. En augmentant la fraction volumique de la phase A, les gouttelettes coalescent de plus en plus et on commence à observer la formation d'un réseau. Pour un intervalle de proportions situé aux alentours de (~ 50 vol.%), les phases A et B deviennent complètement cocontinues. Le mélange est alors composé de deux phases (polymères A et B) entièrement interconnectées dans l'ensemble du volume.<sup>[45]</sup> Si l'on continue à augmenter la proportion de A, on observera éventuellement une inversion de la morphologie – la phase A devient la matrice continue avec des gouttelettes dispersées de B.

Lorsque la phase dispersée se présente sous forme de *filaments* (au lieu de gouttes), la région cocontinue peut exister à de plus faibles fractions volumiques.<sup>[46]</sup>



**Figure 3.11** : Évolution de la morphologie lors du mélange de deux polymères non miscibles.<sup>[44]</sup>

Copyright (2010) Elsevier.

### 3.1.2.1.2 Influence de la température et du temps de mélange

La température est un paramètre important pouvant changer les caractéristiques des phases polymères lors du mélange. Sarazin et Favis (2005) ont observé que la température a un impact majeur sur la région cocontinue, ainsi que sur la taille des phases.<sup>[47]</sup> Pour le mélange polystyrène (PS)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) (50/50 vol.%), la région cocontinue s'élargit de 50-65% à 230 °C, à 30-70% à 155 °C, par rapport à la proportion de la phase PS. Aussi, la taille des phases ( $d_v$ ) augmente de 1.1  $\mu\text{m}$  à 155 °C jusqu'à 8.5  $\mu\text{m}$  à 230 °C.

La région cocontinue s'agrandit à basse température en raison de la rupture incomplète de la phase dispersée pendant le phénomène de la coalescence. Généralement, à basse température, la viscosité des phases augmente. Dans le mélange PS/PCL, la phase PS est plus sensible à la variation de la température, donc son comportement ne sera pas similaire à celui de la phase PCL.

Le paramètre du "temps de mélange" est également assez important pour le développement de la structure cocontinue. Sarazin et Favis (2007) ont montré pour le mélange PS/PCL (50/50 vol.%) que les phases deviennent cocontinues pendant les 5 premières minutes de mélange. Par la suite, la morphologie reste inchangée, même pour un long temps de mélange (120 min).<sup>[48]</sup>

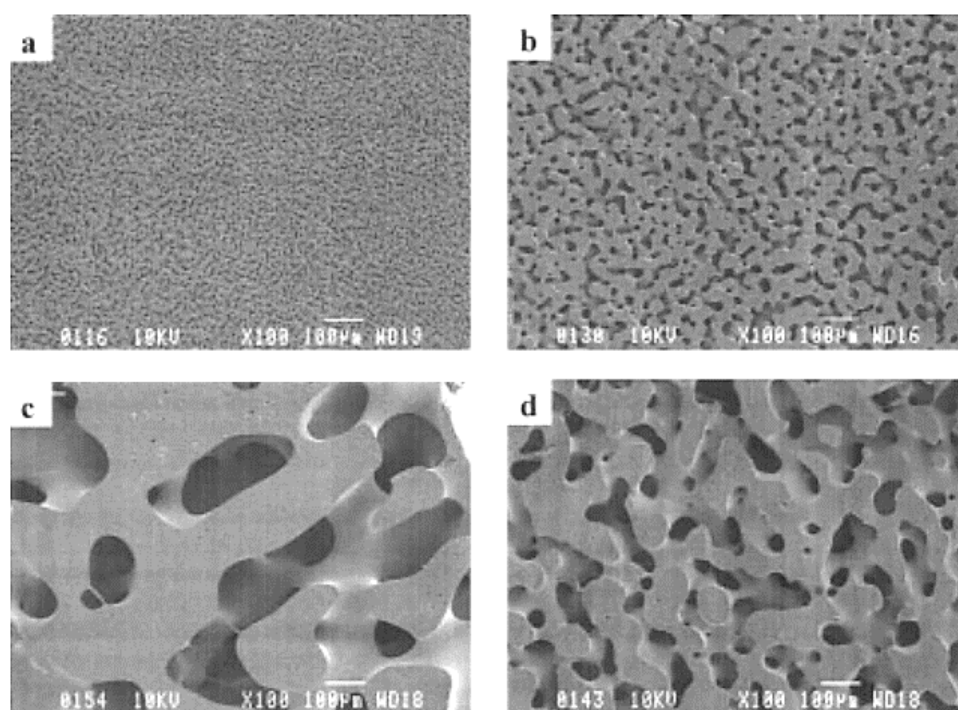
### 3.1.2.1.3 Contrôle de la microstructure par compatibilisation

La compatibilisation des mélanges polymères diminue la coalescence des phases, stabilise la morphologie cocontinue et en général, augmente les propriétés mécaniques du matériau obtenu. Il existe diverses stratégies pour compatibiliser les mélanges, telles que l'ajout de particules dans les phases polymères,<sup>[49]</sup> le positionnement des NPs entre les phases,<sup>[50]</sup> et l'ajout de copolymères.<sup>[51]</sup> Les copolymères choisis doivent pouvoir interagir de manière sélective avec chacune des phases. De plus, outre la composition chimique, la masse moléculaire des copolymères peut impacter la structure cocontinue. Bell et *al.* (2010) ont étudié le comportement morphologique du système PS/poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) (50/50 vol.%) après l'ajout du copolymère PS-*b*-PMMA avec une masse moléculaire de 42, 100 ou 260 kg/mol. Les auteurs ont observé que les copolymères symétriques avec un poids moléculaire de 42 kg/mol étaient les plus efficaces pour ralentir le grossissement des phases.<sup>[51a]</sup>

### 3.1.2.1.4 Contrôle de la microstructure par recuit statique

Pendant un recuit statique, la taille des phases augmente en fonction du temps et de la température (**Figure 3.12**).<sup>[52]</sup> Yuan et Favis (2005) ont montré que cette augmentation est linéaire.<sup>[52]</sup> Cependant, des travaux récents ont montré une déviation par rapport à la linéarité pour un long temps de recuit statique.<sup>[53]</sup> López-Barón et Macosco (2010) ont attribué ce phénomène à la diminution de la courbure globale de l'interface.<sup>[53b]</sup>

Yuan et Favis (2005) ont observé la présence de plusieurs filaments dans les porosités résiduelles (après l'extraction de la phase A). Ils ont proposé un mécanisme sur le développement de la morphologie pendant le recuit. La différence de pression capillaire dans la structure cocontinue entraîne un vidage des filaments les plus minces dans les filaments voisins plus gros. De cette façon, les phases polymère augmentent en taille pendant le recuit.



**Figure 3.12 :** Évolution de la morphologie du mélange PS/polyéthylène (PE) (50/50 vol.%) : a)  $t_{\text{recuit}} = 0$  min, b)  $t_{\text{recuit}} = 10$  min,  $T = 180$  °C, c)  $t_{\text{recuit}} = 30$  min,  $T = 200$  °C, d)  $t_{\text{recuit}} = 30$  min,  $T = 180$  °C.<sup>[52]</sup> Copyright (2005) Wiley Online Library.



### 3.1.3 Les hydrogels pour immobiliser des nanoparticules catalytiques

Les nanoparticules métalliques (y compris celles de métaux nobles) (*p.ex.*, Ni (nickel), Cu (cuivre), Co (cobalt), Au, Ag, Pd, ruthénium (Ru), rhodium (Ro)) catalysent un grand nombre de réactions chimiques, telles que les couplages C-C, les réactions de réarrangement, la cyclisation, réduction, hydrogénation, addition, oxydation, ou déshydrogénation sélective (des exemples de diverses réactions sont présentées dans le **Tableau 3.6**).<sup>[54]</sup> Une partie de ces réactions est réalisable dans des conditions douces et relativement vertes (**Tableau 3.7**). Les NPs catalytiques ont typiquement une taille comprise entre  $\sim 1 - 10$  nm. En suspension, elles sont souvent thermodynamiquement instables, ce qui provoque leur agrégation et leur coalescence, et en conséquence, la perte des propriétés catalytiques. De plus, la récupération des nanoparticules à partir du milieu réactionnel nécessite des opérations de séparation complexes et dispendieuses.

**Tableau 3.6 : Exemples de réactions catalysées en utilisant diverses nanoparticules.**

<i>Réactions</i>	<i>Exemples</i>	<i>Ref.</i>
<b><i>Couplages C-C</i></b>	Réactions de Suzuki, Heck, Negishi et Sonogashira;	[55]
<b><i>Réarrangement</i></b>	$\omega$ -alkynylfuranes en phénols; o-(phenylethynyl)benzaldehyde en 1-benzoyl-2-phenylnaphthalene;	[56]
<b><i>Réduction</i></b>	Nitrophénol en Aminophénol; Oxygène en H <sub>2</sub> O ou OH <sup>-</sup> ; 4-methoxy nitrobenzène en 4-methoxyaniline;	[57]
<b><i>Hydrogénation</i></b>	1-hexène en hexane; Styrène en éthyle benzène; Aldéhyde acrylique en alcool allylique; 4-cloronitrobenzène en 4-chloroaniline;	[58]
<b><i>Addition</i></b>	1-octyne en N-2-octylideneaniline et 2-octanone;	[59]
<b><i>Oxydation</i></b>	Méthanol en CO <sub>2</sub> ; Cyclohexane en cycloalkanol et cycloalkanone; Éthylène en oxyde d'éthylène; Propylène en oxyde de propylène; Glycérol en acide glycérique;	[60]
<b><i>Déshydrogénation sélective</i></b>	Acide formique; Borazane	[61]

**Tableau 3.7 : Exemples de réactions catalysées dans des conditions douces et relativement vertes, en utilisant des nanoparticules métalliques.**

<i>Réaction</i>	<i>Conditions</i>	<i>NPs</i>	<i>Ref.</i>
<i>Phénol en cyclohexanone</i>	Solvant – eau, ~ 20 °C, P = 4 bars	Pd	[4b]
<i>Benzaldéhyde en méthyl benzoate</i> <i>Acroléine en méthyle acrylate</i>	Solvant – divers alcools, 25 °C Solvant – méthanol, 25 °C	Au	[62]
<i>Déshydrogénation d'acide formique</i>	Solvant – eau, entre 25 – 50 °C	Au/Pd	[61a]
<i>Furfural en alcool furfurylique</i>	Solvant – divers alcools, T ~ 50 °C, P = 1 atm.	Pt	[63]
<i>Alcool allylique en n-propanol</i> <i>Iodobenzène en biphényle</i>	Solvant – eau, ~ 25 °C, P = 1 atm.	Pd	[64]
<i>p-méthoxyphenylacétylène en p-méthoxystyrène</i>	Solvant – éthanol, 25 °C	Au	[65]

De nombreux supports (*p.ex.*, silices poreuses, assemblages organométalliques, oxydes de titane) sont présentés dans la littérature pour immobiliser des NPs catalytiques. Les hydrogels sont des candidats particulièrement intéressants puisqu'ils possèdent plusieurs avantages : 1) synthèse simple des NPs directement dans le volume des hydrogels;<sup>[6]</sup> 2) stabilisation et protection sur une longue période des NPs par le réseau tridimensionnel;<sup>[6a, 6b, 7, 66]</sup> 3) récupération simple à partir du milieu réactionnel (comparée au NPs non-stabilisées); 4) perméabilité des hydrogels comparable aux liquides;<sup>[8]</sup> 5) activité catalytique modulable en utilisant des hydrogels sensibles aux stimuli externes.<sup>[9, 67]</sup>

Les dimensions et la microstructure des hydrogels jouent également des rôles importants, attribuant divers avantages et/ou inconvénients pour des applications en nanocatalyse (**Tableau 3.8**).

**Tableau 3.8 : Avantages et inconvénients provenant des dimensions et de la microstructure des hydrogels utilisés dans la nanocatalyse.**

<i>Système</i>	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
<b><i>Nanogels et Microgels</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taux de réaction élevé (chemin de diffusion très court et grande surface d'échange)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Récupération complexe à partir du milieu réactionnel</li> <li>- Besoin d'une étape supplémentaire pour effectuer la séparation</li> <li>- Perte de nano(micro)gels avec le nombre de cycles d'utilisation</li> </ul>
<b><i>Macrogels</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Récupération facile lorsque la réaction est complétée</li> <li>- Préparation simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taux de réaction relativement faible (chemin de diffusion très long, faible surface d'échange)</li> </ul>
<b><i>Macrogels macroporeux</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taux de réaction élevé (grande surface d'échange, transport convectif possible)</li> <li>- Récupération facile à partir du milieu réactionnel</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Peu de contrôle sur le diamètre moyen des pores et la gamme de tailles atteignables, l'interconnection des pores, et leur pourcentage volumique</li> </ul>

Sahiner et *al.* (2015) ont comparé le taux de réaction catalytique entre les microgels, les macrogels et les macrogels macroporeux (le diamètre moyen des pores n'est pas précisé) de poly(3-acrylamidopropyle)-triméthylammonium chlorure p(APTMACl), chargés avec des NPs de cuivre (Cu) qui catalysent la réduction de *p*-Nitrophénol en *p*-Aminophénol (**Tableau 3.9**).<sup>[68]</sup> Les auteurs ont démontré que le taux de réaction catalytique est impacté par la microstructure et par les dimensions des hydrogels (Tableau 3.9). En utilisant les macrogels macroporeux, la réduction du *p*-Nitrophénol est complétée beaucoup plus rapidement par rapport aux macrogels non-poreux,

probablement en raison des porosités interconnectées qui améliorent le transport et augmentent l'aire d'échange (Tableau 3.9). Cependant, bien que les avantages des macrogels macroporeux aient été démontrés, aucune corrélation entre la microstructure de ces matériaux et le taux de réaction catalytique n'est pour l'instant établie. Cette lacune est également présente dans les autres travaux de recherche utilisant des macrogels macroporeux pour immobiliser et stabiliser des NPs catalytiques.<sup>[69]</sup>

Sahiner et *al.* (2014) ont aussi utilisé les hydrogels de poly(acide acrylique) (PAA) chargés avec des nanoparticules de cobalt (Co) pour étudier l'impact de la microstructure sur l'hydrolyse du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) pour produire de l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ). Les auteurs ont montré que les macrogels macroporeux ( $d_{\text{pores}} = \sim 100 \mu\text{m}$ ) produisent  $250 \pm 3 \text{ ml}$  de  $\text{H}_2$  en un temps  $t = 11 \text{ min}$ , tandis que les macrogels non-poreux produisent la même quantité de  $\text{H}_2$  en  $t = 75 \text{ min}$ .<sup>[70]</sup> En outre, des résultats similaires ont été observés en utilisant des macrogels poreux chargés avec des NPs de Ni,<sup>[71]</sup> Cu,<sup>[71b, 71c]</sup> ou Fe.<sup>[71d]</sup> Cependant, dans ces travaux, aucune corrélation entre la microstructure des matériaux et le taux de réaction catalytique n'est présentée.

**Tableau 3.9 : Influence de la microstructure et des dimensions des gels de p(APTMACl) chargés avec des NPs de cuivre sur la conversion de *p*-Nitrophénol en *p*-Aminophénol.<sup>[68]</sup>**

<i>Système</i>	<i>Quantité de nanoparticules (mmol)</i>	<i>Constante cinétique <math>k_{\text{app}}</math> (<math>\text{min}^{-1}</math>)</i>
<i>Microgel</i>	0.058	0.539
<i>Macrogel</i>	0.058	0.182
<i>Macrogel macroporeux</i>	0.058	0.312

Les macrogels macroporeux combinent les avantages des nano/microgels et des macrogels non-poreux (Tableau 3.8). Cependant, tel que mentionné ci-dessus (Section 3.1.2), jusqu'à récemment, aucune méthode de préparation de macrogels macroporeux ne permettait de bien

contrôler les paramètres de porosités. Cela conduit à l'absence de corrélations entre la microstructure des macrogels et le taux de réaction catalytique, et à la difficulté d'optimiser ces matériaux.

### 3.1.3.1 Immobilisation de nanoparticules dans les hydrogels

Le chargement des hydrogels avec des nanoparticules catalytiques est une étape importante. La méthode choisie doit permettre une immobilisation stable et homogène des NPs. Les techniques actuellement utilisées sont :<sup>[72]</sup>

- Immobilisation physique – la méthode consiste en deux approches :
  - 1) Mélange du *sol* avec des NPs synthétisées préalablement, suivi d'une gélification. Les NPs restent emprisonnées dans le volume du gel obtenu (**Figure 3.13a**);<sup>[73]</sup>
  - 2) Immersion du gel dans une suspension de NPs stabilisées. Les stabilisants (*p.ex.*, citrate) interagissent avec certains atomes du réseau polymère, permettant ainsi la rétention des NPs dans le volume du gel (**Figure 3.13b**);<sup>[74]</sup>

En utilisant la méthode physique, une lixiviation des particules est possible, surtout lorsque l'espace entre les chaînes polymères (en anglais, *mesh size*) est relativement grand.<sup>[72]</sup> De plus, la distribution homogène des nanoparticules dans l'ensemble du volume des hydrogels reste assez problématique. Cependant, la taille, la morphologie et la géométrie des NPs ne dépendent que des conditions de synthèse (la chimie du gel et les caractéristiques du réseau n'interviennent pas dans la synthèse des NPs).

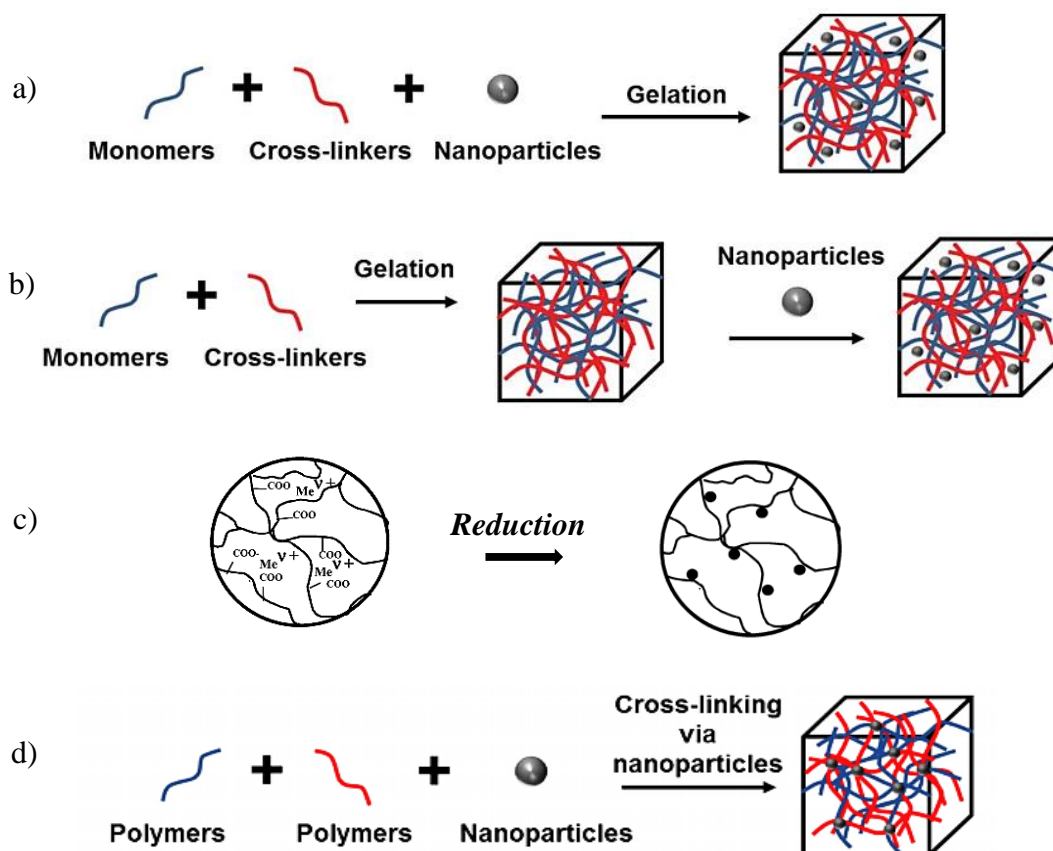
- Immobilisation "*in-situ*" – la méthode comporte deux étapes : 1) immersion des hydrogels dans une solution du complexe métallique – pendant cette étape, les ions précurseurs interagissent avec certains atomes du réseau polymère *via* des interactions électrostatiques; 2) immersion des gels chargés avec des ions précurseurs dans une solution contenant un agent réducteur (**Figure 3.13c**).<sup>[6a]</sup>

En utilisant cette méthode, les NPs sont directement synthétisées dans le volume des gels - le réseau tridimensionnel protège et stabilise pour une longue durée les nanoparticules.<sup>[6a,</sup>

<sup>6b, 7]</sup> Cependant, la synthèse est limitée par la diffusion du réducteur - une distribution quasi-homogène des NPs peut être observée lorsque des macrogels non-poreux sont utilisés.<sup>[67]</sup>

- Nanoparticules comme agents réticulant – la méthode consiste à mélanger le *sol* avec des NPs agissant comme points de réticulation. Après la gélification, les NPs restent stabilisées dans le volume du gel obtenu (**Figure 3.13d**).<sup>[75]</sup>

Les nanoparticules peuvent devenir partiellement (ou complètement) inactives à cause des groupements qui couvrent leur surface (les atomes exposés).



**Figure 3.13 :** Immobilisation de nanoparticules catalytiques dans le volume des hydrogels.<sup>[6a, 72]</sup>

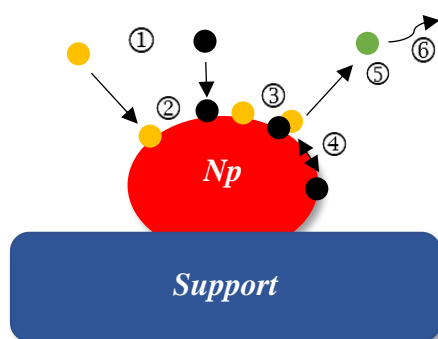
Copyright (2004) American Chemical Society.

### 3.1.3.2 Nanocatalyse hétérogène

On parle de nanocatalyse hétérogène lorsque les NPs sont immobilisées sur (ou dans) un support et que les réactifs sont en phases liquide ou gazeuse. Les nanoparticules sont souvent sphériques. Cependant, en fonction de la méthode de synthèse choisie, elles peuvent également être cubiques, rhombiques, allongées, cylindriques, etc.<sup>[76]</sup> Les supports sont choisis selon leurs caractéristiques et les applications visées.

Les étapes de la nanocatalyse sont (**Figure 3.14**) :<sup>[1]</sup>

1. Le transport des réactifs vers la surface des nanoparticules;
2. L'adsorption des réactifs à la surface;
3. Le réarrangement sur la surface;
4. La (ou les) réaction(s) chimique(s);
5. La désorption des produits et la libération des sites;
6. Le transport externe.



**Figure 3.14** : Étapes de la nanocatalyse hétérogène.

La taille et la morphologie des NPs jouent des rôles très importants en nanocatalyse. Plus la taille des particules est petite, plus le nombre d'atomes situés à la surface, sur les bords et les coins des NPs, est grand. Ces atomes sont moins coordonnés et possèdent donc une plus grande

activité catalytique. Janssens et *al.* (2007) ont montré que le nombre d'atomes situés sur les coins devient très grand lorsque la taille des nanoparticules atteint 4 nm.<sup>[77]</sup> Les NPs ayant un diamètre > 15 nm sont pratiquement inactives. Il est donc important de maximiser le nombre d'atomes exposés (diminuer la taille) et de stabiliser les nanoparticules.

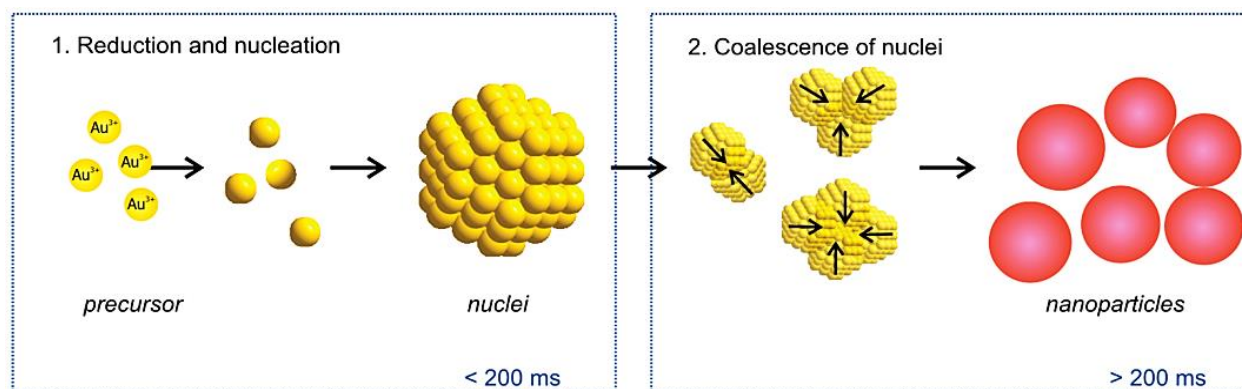
### 3.1.3.3 Nanoparticules de Pd, Au, Ag – synthèse en solution

Avant de synthétiser et d'immobiliser les NPs sur (ou dans) un support, il est important de connaître le mécanisme de formation en solution. Le plus souvent, les nanoparticules sont obtenues par une réaction de réduction. Il existe divers agents réducteurs (ou conditions permettant une réduction), cependant, dans ce travail, on se limitera à la réduction par du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). C'est un réducteur couramment utilisé (avec également l'acide ascorbique) et très puissant, permettant la préparation de très petites NPs.

- Nanoparticules d'or (Au) :

Polte et *al.* (2010) ont étudié la nucléation et la croissance des nanoparticules d'or en utilisant la technique de diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS). La méthode permet une détermination directe de la taille, de la morphologie et du nombre de nanoparticules en solution. Les auteurs ont proposé un mécanisme en deux étapes (**Figure 3.15**) : la première étape inclut une rapide réduction du sel métallique en moins de 200 ms, suivie de la formation de particules primaires avec un diamètre de  $\sim 0.8$  nm. Pendant la deuxième étape, les particules primaires coalescent et diminuent en nombre. La croissance peut continuer pendant plus de 24 h.<sup>[78]</sup>

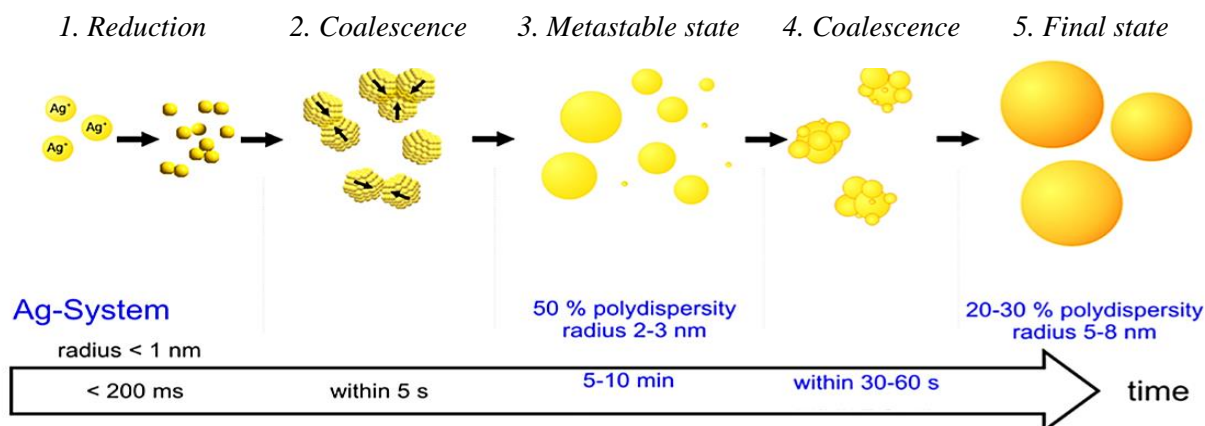




**Figure 3.15 :** Formation de nanoparticules d'or en solution.<sup>[78]</sup> Copyright (2010) American Chemical Society.

- Nanoparticules d'argents (Ag) et de palladium (Pd) :

Polte et *al.* (2012) ont étudié aussi la croissance et la nucléation de nanoparticules d'argent. Les auteurs ont montré que le mécanisme comporte quatre étapes successives (**Figure 3.16**) : pendant les première et deuxième étapes (les premières 5 s), le sel métallique est rapidement réduit et les dimères et trimères obtenus coalescent en particules de 2 – 3 nm. Ensuite, les particules restent stables pendant 5 – 10 min. Lorsque la stabilité colloïdale diminue, les particules commencent à coalescer jusqu'à ce qu'elles atteignent un diamètre de 5 – 8 nm.<sup>[79]</sup>



**Figure 3.16 :** Formation de nanoparticules d'argent en solution.<sup>[79]</sup> Copyright (2012) American Chemical Society.

Finalement, on ne recense pas de travaux dans la littérature décrivant en détails les mécanismes de nucléation et de croissance des nanoparticules de palladium, obtenues par une réduction avec du borohydrure de sodium.

### 3.1.3.4 Réactions modèles

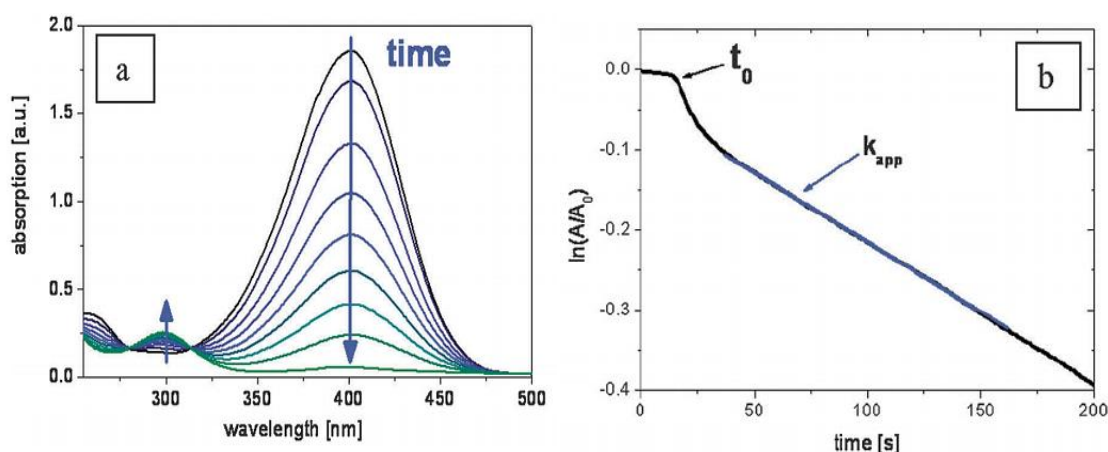
Plusieurs réactions modèles (*p.ex.*, réduction de *p*-Nitrophénol, d'hexacyanoferrate (III), *o*-nitroaniline) sont utilisées pour évaluer l'activité catalytique des systèmes nanocomposites, et aussi de NPs non-supportées.<sup>[80]</sup>

Une réaction modèle doit répondre aux critères suivants :<sup>[80a]</sup>

- Lorsque les espèces A et B sont en contact, une réaction se produit uniquement en présence de nanoparticules. Des produits secondaires et/ou sous-produits ne sont pas observés;
- Une analyse cinétique complète est possible avec la variation de la température;
- La réaction se déroule dans des conditions douces – température ambiante, solvants non-toxiques. En plus, les nanoparticules restent stables (aucune dégradation) durant la réaction.

### Réduction de *p*-Nitrophénol :

La réduction du *p*-Nitrophénol en *p*-Aminophénol est la réaction modèle la plus souvent utilisée pour évaluer les propriétés catalytiques des nanoparticules en solution ou immobilisées sur/dans un support. La réaction est généralement suivie par spectroscopie UV-visible (**Figure 3.17a**). La diminution du pic à 400 nm correspond à la conversion des ions nitrophénolates en *p*-Aminophénol (produit). La constante cinétique ( $k_{app}$ ) est calculée à partir de la pente en corrélation avec la conversion des ions nitrophénolates dans le temps ( $\ln A/A_0$  vs temps) (**Figure 3.17b**). La réaction est d'ordre 1 et commence après une période d'induction ( $t_0$ , activation des NPs).

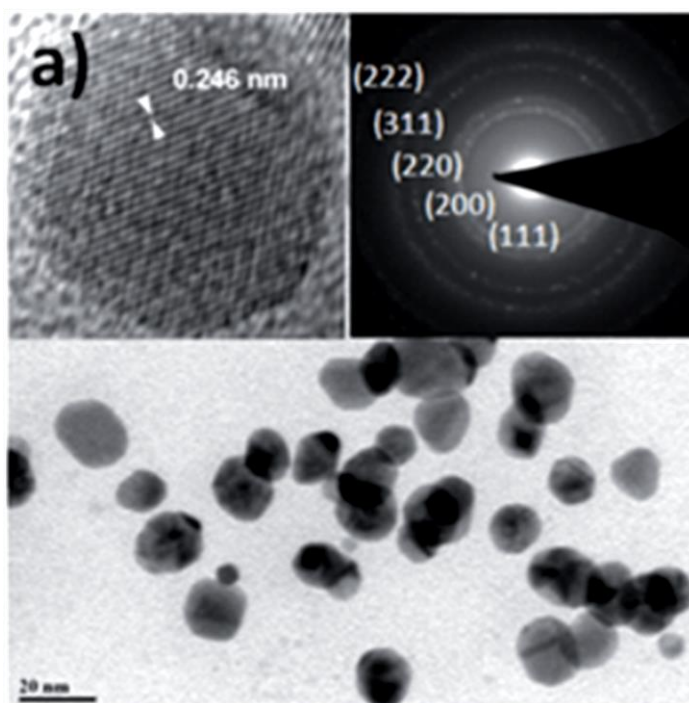


**Figure 3.17** : Réduction de *p*-Nitrophénol - analyses spectroscopique (a) et cinétique (b).<sup>[80a, 81]</sup>

Copyright (2012) Royal Society of Chemistry.

### 3.1.3.5 Caractérisation des nanoparticules

Les nanoparticules sont le plus souvent caractérisées par spectroscopie UV-visible et par microscopie électronique à transmission (MET). La MET permet la détermination de la taille moyenne, de la morphologie, de la cristallinité et de la dispersion des nanoparticules (**Figure 3.18**). Souvent, pour observer les NPs immobilisées dans le volume des macrogels, les matériaux sont soit coupés en tranches ( $\sim 50 - 70$  nm) avec un cryomicrotome, soit homogénéisés en utilisant un homogénéisateur à ultrasons.

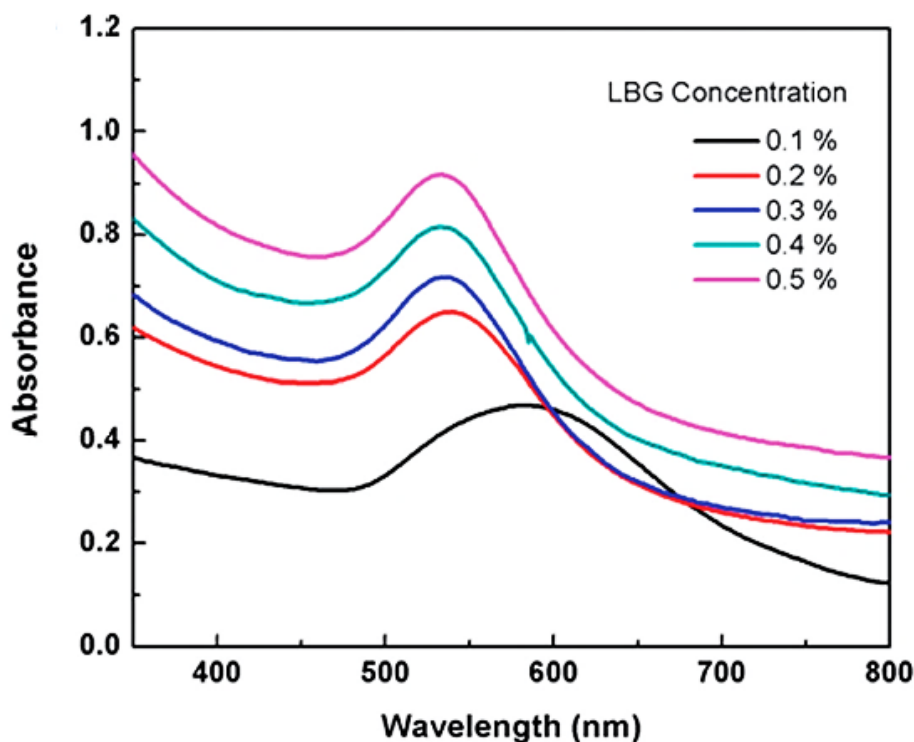


**Figure 3.18** : Images MET montrant la taille, la morphologie et les paramètres de maille des NPs d'or synthétisées en présence d'un biopolymère (gomme de caroube) comme agent stabilisant.<sup>[82]</sup>

Copyright (2014) Royal Society of Chemistry.

La spectroscopie UV-visible analyse les caractéristiques des nanoparticules métalliques à partir de leurs propriétés optiques. Lorsque les nanoparticules possèdent une petite taille par rapport à la longueur d'onde d'excitation ( $1/10$  de  $\lambda$ ), les électrons de conduction sont excités par l'énergie absorbée du rayonnement incident et en conséquence, oscillent collectivement. Ce phénomène est appelé résonance plasmon. La position de la résonance est influencée par la taille, la morphologie et la distribution des particules.<sup>[83]</sup> Tagad et *al.* (2014) ont synthétisé des nanoparticules d'or en utilisant la gomme de caroube (un biopolymère, en anglais, *locust bean gum (LBG)*) comme agent stabilisant. Les auteurs ont montré que la position de la résonance change avec la concentration du stabilisant (**Figure 3.19**). En utilisant 0.1% LBG, un large spectre d'absorption autour de 579 nm est observé, indiquant la présence de NPs de tailles relativement grandes et/ou d'agglomérats. En

augmentant la concentration de LBG (0.2 – 0.5%), une décalage de la position de la résonance est observée en raison de la taille réduite des particules et de la distribution en tailles plus étroite.<sup>[82]</sup>

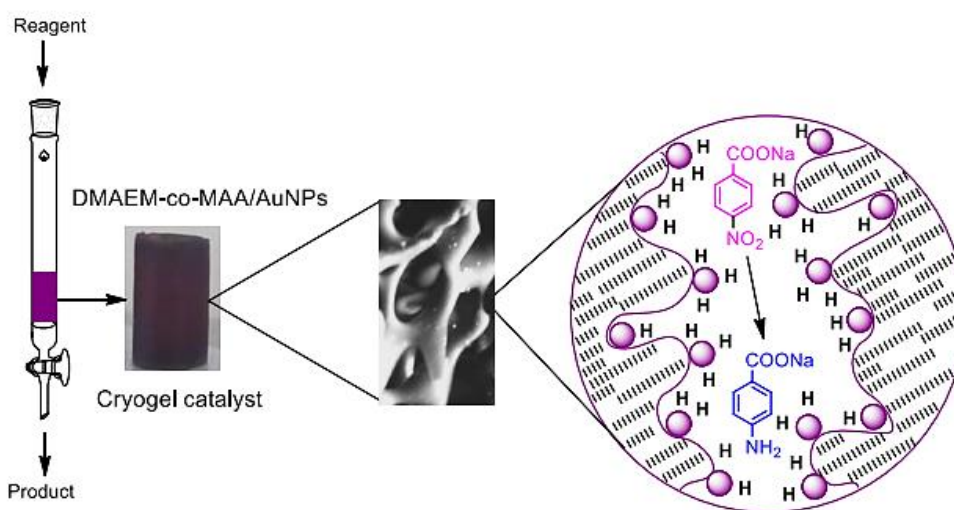


**Figure 3.19** : Spectres UV-vis des NPs d'or synthétisées en présence de gomme de caroube, utilisée comme agent stabilisant.<sup>[82]</sup> Copyright (2014) Royal Society of Chemistry.

### 3.1.4 Les hydrogels macroporeux dans la catalyse en écoulement continu

Le hydrogels macroscopiques possèdent une structure compacte et dense. La génération de réseaux de macropores interconnectés dans le volume permet le passage des liquides par convection. Kudaibergenov et *al.* (2016) ont immobilisé des gels macroporeux de p(DMAEM-co-MAA) (5 mm de diamètre, 10 mm hauteur) chargés avec des nanoparticules d'or (NPs immobilisées dans les hydrogels par la méthode "*in situ*") dans un réacteur en écoulement continu. Les auteurs ont montré que la réduction du *p*-Nitrophénol (10 ml : 0.5 ml  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$  *p*-Nitrophénol; 0.5 ml  $1 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$   $\text{NaBH}_4$ ; et 9 ml de l'eau déionisée) est complétée après 5

passages de la solution à travers le matériau nanocomposite.<sup>[11, 84]</sup> Des résultats similaires ont été montrés avec des NPs de palladium et d'or qui catalysent la réduction d'acide *p*-Nitrobenzoïque en acide *p*-Aminobenzoïque (**Figure 3.20**).<sup>[84]</sup> Cependant, aucune relation entre la microstructure des gels, le taux de réaction catalytique et les paramètres expérimentaux d'écoulement n'est présentée. Actuellement, Kudaibergenov et *al.* sont le seul groupe ayant étudié la catalyse en écoulement continu en utilisant des macrogels macroporeux chargés avec des NPs catalytiques.



**Figure 3.20** : Cryogel de p(DMAEM-co-MAA) chargé avec des nanoparticules d'or et immobilisé dans un réacteur en écoulement continu, utilisé pour catalyser la réduction d'acide *p*-Nitrobenzoïque en acide *p*-Aminobenzoïque.<sup>[84]</sup> Copyright (2018) Springer Nature.

## CHAPITRE 4 ORGANISATION DE LA THÈSE

Les travaux réalisés pendant ce projet de doctorat et les résultats obtenus sont présentés dans les chapitres 5, 6 et 7, qui correspondent aux articles publiés et soumis dans des revues. Au chapitre 8, une discussion générale critique portant sur les aspects méthodologiques et les résultats obtenus est présentée. Finalement, le chapitre 9 présente la conclusion et les recommandations en lien avec ce travail de recherche.

Au **chapitre 5**, des macrogels thermosensibles macroporeux de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) avec des caractéristiques de réponse améliorées et modulables après un changement de température, sont développés en utilisant des moules polymères poreux de poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL). Les macrogels comportent des réseaux de porosités interconnectées dans l'ensemble du volume, avec des tailles moyennes de pores allant de  $\sim 20 \mu\text{m}$  à  $\sim 300 \mu\text{m}$ . Les cinétiques de réponses des gels suite à un changement de température sont contrôlées par les paramètres microstructuraux des matériaux. Ces travaux ont été publiés dans le périodique scientifique *Macromolecules*.

Au **chapitre 6**, des nanoparticules catalytiques d'or (Au) ou d'argent (Ag) sont synthétisées dans le volume des macrogels macroporeux de PNIPAAm. Les réseaux de porosités interconnectées et distribuées dans l'ensemble du volume des gels, améliorent l'accessibilité des nanoparticules et permettent le transport par convection. En conséquence, le taux de réaction catalytique augmente significativement et est contrôlé par les paramètres de porosités des macrogels. Ces travaux ont été publiés dans le périodique scientifique *ACS Applied Materials & Interfaces*.

Au **chapitre 7**, les macrogels macroporeux de PNIPAAm chargés avec des nanoparticules d'or, d'argent ou de palladium (Pd) sont immobilisés dans un réacteur en écoulement continu. Le taux de réaction catalytique est significativement élevé après un seul passage de la solution réactive à travers le monolithe. La perte de charge et le taux de réaction catalytique sont fortement dépendant de la microstructure des macrogels. Ces travaux ont été soumis au périodique scientifique *Reaction Chemistry & Engineering*.

## CHAPITRE 5 ARTICLE 1 : ENHANCING AND TUNING THE RESPONSE OF ENVIRONMENTALLY SENSITIVE HYDROGELS WITH EMBEDDED AND INTERCONNECTED PORE NETWORKS

Auteurs : *Teodora Gancheva and Nick Virgilio*

Article publié dans la revue *Macromolecules*, 2016, 49, 5866–5876.

Réimprimé avec la permission de *Macromolecules*, 2016, 49 (16), pp 5866–5876. Copyright (2016) American Chemical Society. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.macromol.6b01411>

Further permissions related to the material excerpted should be directed to the ACS.

Cet article a été choisi par l'**American Chemical Society (ACS)** pour figurer avec 29 autres articles d'origine canadienne, dans un numéro virtuel spécial "**Hot Materials Chemistry in a Cool Country**" dans le cadre de la 100<sup>ème</sup> Conférence de la Société Canadienne de Chimie (CSC).

**ABSTRACT** : Porous and temperature-sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) hydrogels with tunable and enhanced response properties were prepared by using porous poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) molds. The molds were obtained from melt-processed cocontinuous polymer blends of ethylene propylene diene monomer (EPDM) and PCL. Quiescent annealing of the blends resulted in microstructure coarsening, and subsequent extraction of the EPDM phase yielded the molds. Ultimately, it allowed control over the average gel pore size from 20 - 300  $\mu\text{m}$ . The gelling solution was injected within the molds, which were subsequently extracted, yielding hydrogels with fully interconnected pores. The porous gels display enhanced thermo-responsive properties in water: tunable, fully reversible and significantly faster swelling and de-swelling responses following a temperature change across the PNIPAAm lower critical solution temperature, as compared to non-porous gels. The fabrication process is compatible with a broad choice of gel chemistries, and allows the fabrication of complex 3D shapes of various sizes.



## 5.1 Introduction

Environmentally sensitive hydrogels can display sharp property transitions in response to variations or changes in temperature,<sup>[85]</sup> pH,<sup>[86]</sup> illumination conditions,<sup>[87]</sup> mechanical force,<sup>[88]</sup> chemical environment,<sup>[89]</sup> humidity,<sup>[90]</sup> electrical or magnetic fields,<sup>[28c, 91]</sup> and pressure.<sup>[92]</sup> These stimuli can provoke discontinuous or gradual material property changes over time.<sup>[93]</sup> For examples, many hydrogels of cross-linked polyelectrolytes (*e.g.* poly(acrylic acid) (PAA), poly(*N,N'*-dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA)) are sensitive to variations in pH, electrical signal, solvent medium or specific ions.<sup>[25]</sup> *N*-alkyl substituted acrylamide monomers (*e.g.* *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm), *N,N*-diethylacrylamide (DEAAm)) and polyethylene oxide (PEO) copolymers are widely used for the preparation of temperature-sensitive soft materials.<sup>[25]</sup> Other stimuli-responsive systems may contain sensitive pendant groups attached to the hydrogel backbone,<sup>[25, 87b]</sup> or micro/nanoparticles embedded in the bulk of the material.<sup>[28c]</sup> Finally, there are also examples of functional photoresponsive moieties such as azobenzene, spiropyran and *o*-nitrobenzylester groups.<sup>[87b]</sup>

Environmentally sensitive hydrogels can exhibit a variety of responses which can be reversible (with a possibility of hysteresis),<sup>[93]</sup> including shape changes (swelling or shrinking), optical (opacification or clarification), mechanical (softening or hardening), electrical (generating a signal) and/or (bio)chemical activity variations.<sup>[25]</sup> Moreover, sensitive hydrogel thin films can display wettability behavior transitions, as well as tunable adsorptive and adhesive properties.<sup>[94]</sup> As a result, these materials have been considered for a broad range of applications, including shape-memory and catalytic materials,<sup>[85a, 86b, 94-95]</sup> sensors,<sup>[86a, 90, 94]</sup> on-off switches,<sup>[89, 94-95]</sup> responsive bio-interfaces,<sup>[28c, 29a, 85b, 94]</sup> matrices for bioseparation,<sup>[86c, 94]</sup> artificial tissues,<sup>[28c, 87a, 91, 96]</sup> and controlled drug delivery systems.<sup>[28c, 29a, 87b, 88, 94]</sup>

To achieve high performances with sensitive gels, the response amplitude and rate are key properties. For gels displaying sharp volume transitions by water (or more generally by solvent) absorption or expulsion (swelling or de-swelling), the response rate or kinetics depends on the collective diffusion of the polymer network in the solvent, and the size of the sample.<sup>[32]</sup> Since the diffusion coefficient has been estimated to be  $\sim 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , a 1 mm thick macroscopic gel can take more than 3 h to reach a new equilibrium state in water in response to an external stimulus.<sup>[97]</sup>

According to Kabra and co-workers, the response time of environmentally sensitive gels could then be significantly enhanced by reducing the characteristic diffusional path length.<sup>[98]</sup> However, downsizing hydrogels may not be feasible and/or suitable for many potential applications. To overcome this diffusion-limited process in macroscopic gels, a macroporous (pore size > 50 nm, *IUPAC* classification) structure enhancing water (solvent) transport can be generated by various techniques. Porogen leaching is a simple method, with the porosity characteristics being controlled by the porogen agent size, concentration and geometry (*e.g.* organic/inorganic particles,<sup>[13b, 14, 99]</sup> polymer beads,<sup>[13a]</sup> salt,<sup>[100]</sup> etc.). Serizawa et al. improved by at least 80 times the de-swelling rate of porous poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) hydrogels (cylinder-shaped, 10 mm length, 1 mm diameter) prepared with 22% v/v silica particles (3.3  $\mu\text{m}$ ), as compared to a non-porous gel.<sup>[14]</sup> However, the technique is solvent intensive and tends to create closed pore architectures.<sup>[93]</sup> Gas-foaming methods lead to porous materials with an average pore size ranging from 20-200  $\mu\text{m}$  or larger,<sup>[93, 101]</sup> without the use of any toxic solvent. However, there are disadvantages related to difficult control over pore distribution and size. Cryogelation is an environmentally friendly method adaptable for different sensitive materials.<sup>[31, 102]</sup> The technique is limited by control over ice crystals nucleation and freezing kinetics. Polymer phase separation in mixed solvents (water and an organic solvent such as THF,<sup>[36]</sup> phenol,<sup>[103]</sup> acetone<sup>[104]</sup> or entirely organic medium<sup>[86c]</sup>) is a simple but very intensive solvent based method, limited in part by pore distribution. Zhang et al. demonstrated that a porous PNIPAAm hydrogel (8 mm in diameter, 2 mm in thickness), prepared using a water-THF mixture, lost 95% of its water content in less than 3.5 min.<sup>[36]</sup>

For the technological and economic success of a targeted application, the ability to control the response rate (the kinetics) of environmentally sensitive gels is one of the most important factor with the tuning of their swelling/shrinking behavior. To achieve this objective, it is necessary to establish the relationship between the hydrogel's response kinetics, and its microstructure in terms of its key porosity parameters : average pore diameter, pore volume fraction, pore interconnectivity and porosity strut thickness. Recently, our group has developed a method to prepare physically or ionically cross-linked macroporous hydrogels by using porous polymer templates obtained from binary cocontinuous melt-processed polymer blends.<sup>[15]</sup> This new approach allows precise control over a number of porosity parameters including the average pore size (from a few microns to hundreds of micrometers), the specific surface area, the pore volume fraction and interconnectivity.

Therefore, the main objective of this work is to develop stimuli-responsive hydrogels, with enhanced and tunable response properties, by embedding the materials with networks of interconnected pores. This work aims at (1) adapting the current polymer blend based methodology for the preparation of chemically cross-linked and environmentally sensitive porous hydrogels; (2) to characterize their microstructure in terms of average phase and pore sizes, pore volume fraction, specific pore surface, and pore interconnectivity; (3) and to quantify the impact of porosity on their equilibrium properties and swelling/de-swelling kinetics.

To do so, a model system based on PNIPAAm (also sometimes referred to as PNIPAM, polyNIPAM) will be used. PNIPAAm is a thermo-sensitive material, which undergo a reversible conformational and chemical change at a lower critical solution temperature (LCST)  $\approx 32$  °C. At temperatures inferior to the LCST, the PNIPAAm hydrophilic groups interact with water molecules via hydrogen bonding, which act cooperatively and create a stable hydration shell around the hydrophobic segments. This leads to a significant water uptake by the hydrogel. As the external temperature rises and reaches the LCST, the hydrogen bonds get weaker and ultimately break. The hydrophobic interactions become dominant and water molecules are expelled, provoking the collapse of the gel network to a dehydrated state. A conventional PNIPAAm hydrogel demonstrates a relatively slow response rate as the temperature reaches the LCST, due to the formation of a dense and impermeable "skin" layer at the surface, which acts as a barrier to the transport of water molecules.<sup>[105]</sup> For this type of material, it has been demonstrated that the cooperative diffusion coefficient of the polymer network and the formation of a "skin" layer at the surface of the gel are the limiting factors affecting the response kinetics.<sup>[32, 97, 105]</sup>

## 5.2 Materials and methods

### 5.2.1 Materials

Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL, Capa<sup>TM</sup> 6500) and ethylene propylene diene monomer (EPDM, Keltan 2070p) were supplied by NatureWorks and Lanxess respectively. Their physical properties are presented in **Table 5.1**. Densities at 180 °C were measured with a PvT-100 instrument from Thermo Fisher Scientific. The tests were carried out at 150, 200, 300 and 400 bar, and densities at

atmospheric pressure were subsequently obtained by extrapolation. The glass transition ( $T_g$ ) and melting ( $T_m$ ) temperatures were measured with a Q-2000 differential scanning calorimetry instrument from TA Instruments. Three cycles of heating and cooling at  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  were realized, from  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  for the EPDM, and from  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  to  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  for the PCL. *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm, 99% purity), *N,N'*-methylene(bisacrylamide) (MBA, >98% purity), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED, 99% purity), ammonium persulfate (APS, >98% purity) and 2-iodotoluene (99% purity) were purchased from Sigma-Aldrich and used as received.

**Table 5.1 : Homopolymer properties.**

<i>Homopolymers</i>	<i>Density at 20 °C (g.cm<sup>-3</sup>)<sup>a</sup></i>	<i>Density at 180 °C (g.cm<sup>-3</sup>)<sup>b</sup></i>	<i>T<sub>g</sub> (°C)<sup>c</sup></i>	<i>T<sub>m</sub> (°C)<sup>c</sup></i>	<i>M<sub>n</sub> x 10<sup>-3</sup> (g.mol<sup>-1</sup>)<sup>a</sup></i>	<i>Melt flow index (g.10 min<sup>-1</sup>)<sup>a</sup></i>
<b>PCL</b> (Capa <sup>TM</sup> 6500)	1.14	0.92	-60	60-62	65	28 <sup>d</sup>
<b>EPDM</b> (Keltan 2070p)	0.86	0.79	-47	-	N/A (73% PE)	25 <sup>e</sup>

<sup>a</sup> Obtained from suppliers; <sup>b</sup> from PvT measurements; <sup>c</sup> measured by DSC; <sup>d</sup>190 °C/2.16 kg; <sup>e</sup> ML (1+4) 125 °C

## 5.2.2 Porous polymer molds preparation

### 5.2.2.1 EPDM/PCL blend preparation and quiescent annealing

EPDM/PCL blends (50/50 v/v%, based on the densities measured at 180 °C) were melt-processed in a Plasti-Corder Digi-System internal mixer (C.W. Brabender Instrument Inc.) at 180 °C and 50 rpm for 7 min under a constant nitrogen flow. After mixing, the blends were quenched in cold water to freeze-in the morphology.

Quiescent annealing of the EPDM/PCL blends was conducted at 180 °C for 0 (un-annealed), 10, 30, 60, 120 or 240 min using a hot press (model 3912 from Carver Inc.) to let the

morphology coarsen. After annealing, the samples were quenched quickly in cold water to freeze-in the morphology.

### 5.2.2.2 EPDM phase continuity measurement and porous PCL molds preparation

Porous PCL materials, subsequently referred to as PCL molds, were prepared by selectively extracting the EPDM phase. The EPDM continuity in the blends was determined by a gravimetric analysis.<sup>[15, 106]</sup> For each quiescent annealing time, 4 cubic samples (1 cm<sup>3</sup>) were trimmed, weighed and then individually placed into vials with cyclohexane to extract the EPDM phase. The extraction was conducted for 2 weeks at room temperature with stirring. The solvent was changed daily. The continuity of the EPDM phase was calculated using **Equation 1** :

$$\text{EPDM continuity (\%)} = \frac{m_{s,ini} - m_{s,fin}}{m_{s,ini}} \times \frac{m_{blend}}{m_{EPDM \text{ in blend}}} \times 100 \quad (1)$$

where  $m_{s,ini}$  is the mass of the sample before extraction,  $m_{s,fin}$  is the mass of the sample after extraction,  $m_{blend}$  is the mass of the original blend and  $m_{EPDM \text{ in blend}}$  is the mass of EPDM in the original blend. The data are reported as a mean  $\pm$  one standard deviation in **Table 5.2**.

### 5.2.3 Synthesis of porous hydrogels

The PNIPAAm hydrogels synthesis followed a procedure previously reported.<sup>[15]</sup> Briefly, 900 mg NIPAAm, 40 mg MBA and 17 mg APS (0.8 mol.l<sup>-1</sup> NIPAAm, 0.026 mol.l<sup>-1</sup> MBA and 0.008 mol.l<sup>-1</sup> APS) were dissolved in 10 mL of distilled water. After mixing, the aqueous solution was degassed with nitrogen for 15 min in an ice bath and then 75  $\mu$ L of TEMED were added. The resulting conversion for hydrogel formation was  $\approx$  97%.

Right after reactants mixing, the solution was injected into the porous 1 cm<sup>3</sup> PCL molds using an in-house injection system applying vacuum and pressurized air cycles. To fill each mold, 5 cycles were applied for a total estimated time of 4-5 min. After injection, *in situ* polymerization was carried out at 10 °C by storing in a refrigerator for 48 h.

Porous PNIPAAm hydrogels were finally obtained by selectively dissolving the PCL molds in toluene for 2 weeks, by changing the solvent daily. After extraction completion, the porous PNIPAAm hydrogels were rinsed with methanol and distilled water, and stored in vials with distilled water at room temperature (20 °C). Non-porous PNIPAAm hydrogels were also prepared by pouring the solution into 1 cm<sup>3</sup> cubic silicone molds covered with a thin film of mineral oil. The polymerization was performed at 10 °C for 48 h.

The porous hydrogels are designated as G<sub>0</sub>, G<sub>10</sub>, G<sub>30</sub>, G<sub>60</sub>, G<sub>120</sub> and G<sub>240</sub>, where the number indicates the annealing time of the original EPDM/PCL polymer blend. NG identifies the non-porous hydrogels.

## 5.2.4 Microstructure characterization and analysis

### 5.2.4.1 Porous polymer molds microstructure characterization

For each quiescent annealing time, 4 polymer samples were first cryomicrotomed using a Leica RM2165 instrument equipped with a LN21 cryogenic chamber, and then placed into vials with cyclohexane to extract the EPDM phase. The PCL porous samples were dried in an oven during 2 days at 25 °C and were subsequently coated with a gold–palladium layer using a plasma sputtering instrument (Polaron SC502 Sputter Coater, 18 mA and 0.04 mBar, 2 × 15 sec, 10 nm thick Au-Pd film). They were finally analyzed by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-7600TFE operated at 2 keV and  $2.6 \times 10^{-11}$  A.

An image analysis procedure was used to determine the volume fractions of the pores  $\phi_{pores}$  (formerly the EPDM phase) and of the remaining PCL phase,  $\phi_{PCL}$ , the specific pore surface  $S$  (formerly the specific EPDM/PCL interfacial area prior to the EPDM extraction), the average pore diameter  $d_{pores}$  (formerly the average EPDM domain size), and the average PCL domain size  $d_{PCL}$ .

First, between 6 and 10 SEM micrographs were binarized using a digitizing table from Wacom and SigmaScan V.5 software. Following binarization and image calibration, the PCL/pore interfacial perimeter  $P$  was obtained (see **Figure S5.9** in **Supporting Information** for an example of the successive image treatment steps). The binarized images were then analyzed with the ImageJ software. The volume fractions  $\phi_{pores}$  ( $\phi_{PCL}$ ) were obtained by dividing the number of pixels associated to the pores (PCL phase) to the total number of pixels of the image. The specific pore surface  $S$  was calculated using **Equation 2** :<sup>[107]</sup>

$$S = \frac{P}{A} \quad (2)$$

where  $A$  is the area of the analyzed micrograph.

The average pore diameter  $d_{pores}$  was calculated using **Equation 3** :<sup>[108]</sup>

$$d_{pores} = \frac{4\phi_{pores}}{S} \quad (3)$$

The average PCL domain size  $d_{PCL}$  is calculated with Equation 3 by replacing the volume fraction of the pores  $\phi_{pores}$  with the volume fraction of the PCL phase  $\phi_{PCL}$ .

#### 5.2.4.2 Porous hydrogels microstructure characterization

Right after PCL extraction, for each annealing time, 1 or 2 porous PNIPAAm hydrogels were immersed in a 30% v/v solution of 2-iodotoluene (a radiocontrast agent) in toluene, for 2 days, under gentle stirring, to ensure complete diffusion of 2-iodotoluene within the pores. The microstructure was then characterized by X-ray microcomputed tomography ( $\mu$ CT) using a Brüker Skyscan 1172 microCT instrument with the following parameters: 57 keV (source voltage), 173  $\mu$ A (source current), 11.56  $\mu$ m (image pixel size), 16 bits (depth), 590 ms exposure time. Image reconstruction was realized with the NRecon software, version 1.6.6. The 2-D and 3-D images were obtained with the CTAn and CTvol softwares respectively. Since the radiocontrast agent

absorbs more X-rays, the pores and gel phase respectively correspond to the pale grey and black regions on the reconstructed images.

$\mu$ CT images were analyzed with the ImageJ software using the procedure described previously (§5.2.4.1). The volume fractions of the pores  $\phi_{pores}$  (after extraction of the PCL phase) and gel phase  $\phi_{gel}$  were calculated in a similar way based on the pixel number ratios. The gel/pore interfacial perimeter  $P$  was obtained by image analysis, while the specific surface  $S$ , the average pore diameter  $d_{pores}$  and the average gel domain size  $d_{gel}$  were calculated using Equations 2 and 3 respectively (see Supporting Information, **Figure S5.10** for an example).

### 5.2.5 Equilibrium swelling ratio of PNIPAAm hydrogels

The equilibrium swelling ratios of porous and non-porous PNIPAAm hydrogels were measured by gravimetry analysis, from 15 °C to 40 °C with a 5 °C increment. Before each series of measurements, the hydrogels were stored in distilled water at 15 °C for 24 h. They were then transferred in a thermostatic bath at the desired temperature for 24 h. Before measurement, the excess of water at the surface of the sample was absorbed with a humidified filter paper. The swelling ratio (SR) is defined as (**Equation 4**) :

$$SR = W_s/W_d \quad (4)$$

where  $W_s$  is the weight of the equilibrated hydrogel at a given temperature and  $W_d$  is the weight of the hydrogel at 50 °C, in the dehydrated state.

For each annealing time, between 3 and 5 cubic (1 cm<sup>3</sup>) porous hydrogels were tested. The results for the equilibrium swelling ratios are reported as the average  $\pm$  one standard deviation.



### 5.2.6 Kinetics of swelling and de-swelling

The hydrogels (porous and non-porous) de-swelling kinetics were measured by gravimetry. The equilibrated hydrogels, initially stored in distilled water at 15 °C for 24 h, were then transferred in 50 °C distilled water. They were then weighted at predetermined intervals of time: (1) every 30 s for the first 4 min; (2) then every 1 min for the next 3 min; (3) every 2 min for the next 8 min; (4) then every 5 min for the following 15 min; (5) and finally every 10 min for the last 30 min, for a total time of 60 min. As mentioned previously, the excess of water at the surface of the gel was gently absorbed with humidified filter paper before weighting. The water retention ratio *WR* is defined as (**Equation 5**) :

$$WR (\%) = \frac{W_t}{W_g} \times 100 \quad (5)$$

where  $W_t$  is the weight of the hydrogel at a given time and  $W_g$  is the original weight of the hydrated hydrogel at 15 °C.

The swelling kinetics were also measured by gravimetry. The hydrogels were first immersed in 15 °C distilled water, brought to equilibrium, and weighed ( $W_g$ ). They were then plunged in 50 °C distilled water for 6 h (non-porous gel for 20 h), until equilibrium in the dehydrated state was reached. They were then plunged back in 15 °C distilled water and were weighted ( $W_t$ ) at the same predetermined time intervals described previously in this section. The excess of water at the surface of the sample was also absorbed with moistened filter paper before weighting. The water uptake ratio *WU* is calculated using **Equation 6** :

$$WU (\%) = \frac{W_t}{W_g} \times 100 \quad (6)$$

where  $W_t$  and  $W_g$  are the same as defined previously.

For each annealing time, between 3 and 5 samples were tested. The results for both de-swelling and swelling kinetics are reported as an average  $\pm$  one standard deviation.

### 5.2.7 Reversibility of swelling and de-swelling processes

The reversibility of the swelling/de-swelling processes for porous and non-porous gels was evaluated by performing cycles (one sample tested for each quiescent annealing time). The samples were first equilibrated in distilled water at 15 °C for 24 h. Then, they were plunged in 50 °C distilled water for 10 min and were weighted at predetermined time intervals (every 30 s the first 4 min, then every 1 min for the last 6 min). They were then plunged back in 15 °C distilled water for another 10 min and were weighted at the same time intervals. The last two steps were repeated twice, for a total of three cycles.

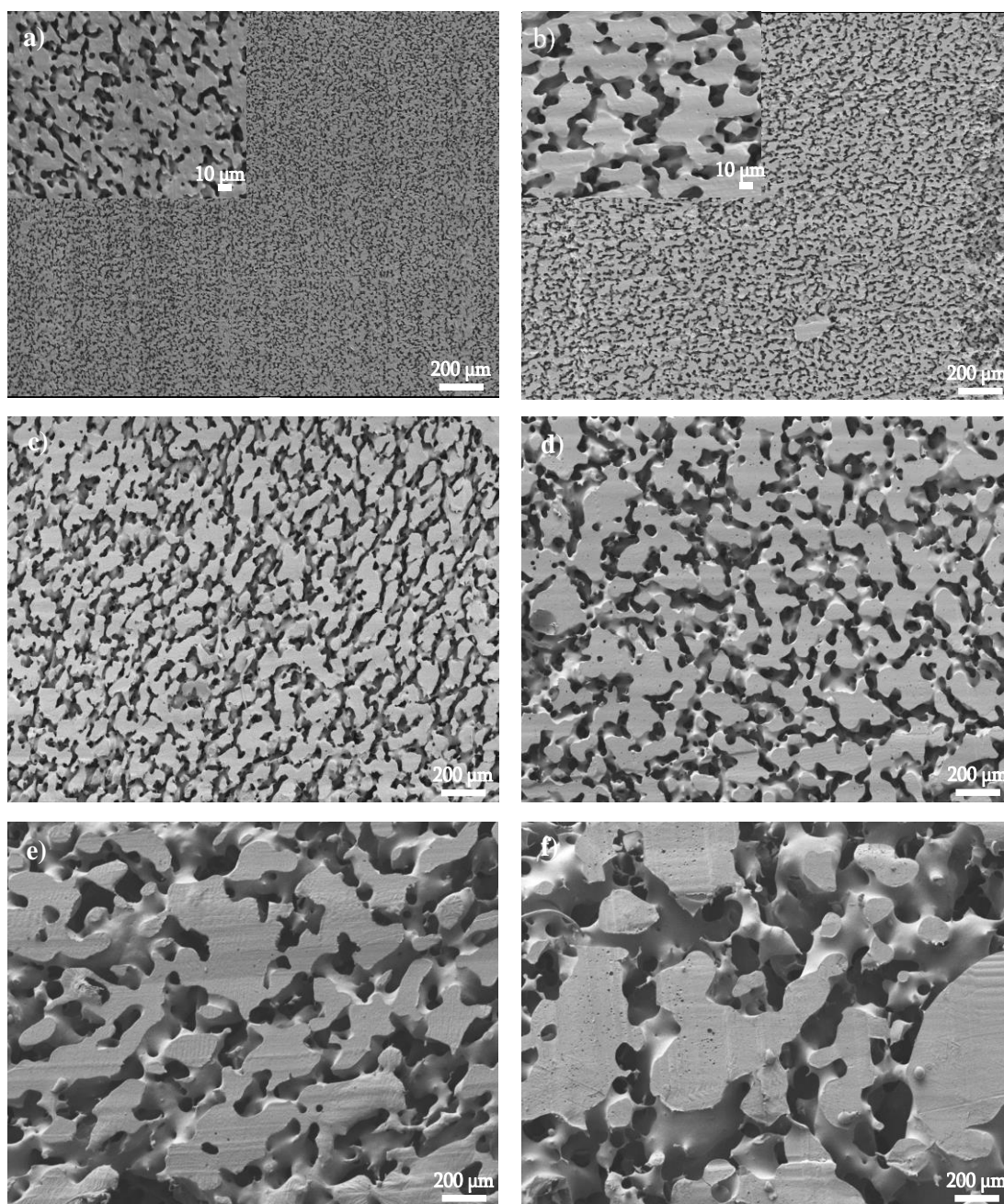
## 5.3 Results and Discussion

### 5.3.1 Morphology of EPDM/PCL blend

**Figure 5.1a** shows the morphology of the melt-processed, un-annealed EPDM/PCL blend (50/50 v/v%) after the extraction of the EPDM phase – what remains is a porous PCL mold. The selective extraction of the EPDM phase is complete ( $102 \pm 1\%$ , Table 5.2) and both polymer phases form a cocontinuous microstructure at this composition. Quiescent annealing of the blend for different periods of time (10, 30, 60, 120 and 240 min) leads to microstructure coarsening, the rate being controlled by the polymer pair interfacial tension (driving force) and polymer viscosity (which slows down the process as it increases). Note that the addition of an interfacial agent (*e.g.* block copolymers, inorganic particles) to the blend can partially or completely inhibit coarsening<sup>[51a, 52]</sup> and represents an additional control parameter for future works.

The cocontinuous structure is preserved during coarsening (**Figure 5.1b-f**) - this observation is quantified by gravimetric analysis: both phases remain fully interconnected ( $\approx 100\%$  cocontinuous) for all annealing times (Table 5.2). As it will be demonstrated in the next sections,

coarsening is ultimately the key process controlling the average pore size and the specific surface area of both the PCL molds and porous gels, and their response properties to an external stimulus.



**Figure 5.1** : SEM micrographs of porous PCL materials, obtained after quiescent annealing and selective extraction of the EPDM phase in EPDM/PCL 50/50 v/v% blends, as a function of quiescent annealing time: a) 0 min (un-annealed blend); b) 10 min; c) 30 min; d) 60 min; e) 120 min and f) 240 min.

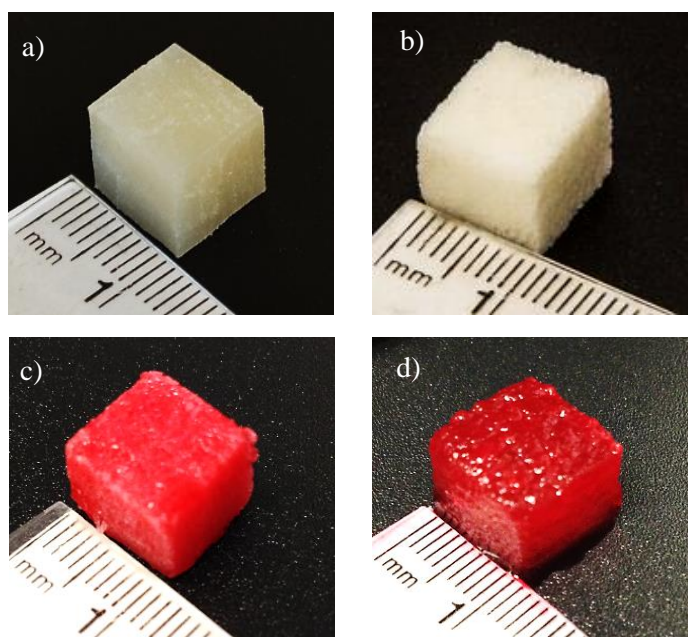
**Table 5.2 : Porous PCL molds microstructural parameters as a function of the quiescent annealing time.**

Annealing time (min)	EPDM continuity (%)	$\Phi_{\text{pores}}$ (%)	$\Phi_{\text{PCL}}$ (%)	Specific surface area $S$ (cm <sup>-1</sup> )	Average pore diameter $d_{\text{pores}}$ (μm)	Average PCL domain diameter $d_{\text{PCL}}$ (μm)
0	102 (± 1)	54 (± 4)	46 (± 4)	1180 (± 145)	19 (± 2)	16 (± 2)
10	102.5 (± 1)	49 (± 1)	52 (± 1)	680 (± 125)	29 (± 6)	31 (± 6)
30	102 (± 2)	49 (± 3)	51 (± 3)	303 (± 157)	65 (± 4)	68 (± 4)
60	102 (± 1)	51 (± 2)	49 (± 2)	187 (± 7)	109 (± 4)	105 (± 4)
120	104 (± 1)	53 (± 2)	47 (± 2)	120 (± 3)	176 (± 4)	156 (± 4)
240	104 (± 1)	51 (± 5)	49 (± 5)	65 (± 1)	310 (± 4)	298 (± 4)

Image analysis of the SEM micrographs allowed the quantification of the polymer phases and pore volume fractions, specific pore surface and average pore diameter (Table 5.2). Both the PCL and pores volume fractions (the EPDM volume fraction being equal to the pore volume fraction) are close to 50% for all annealing times, which is consistent with the targeted blend composition. The average pore diameter  $d_{\text{pores}}$  increases from 19 μm (un-annealed blend,  $t_{\text{anneal}} = 0$  min) to 310 μm ( $t_{\text{anneal}} = 240$  min) and the specific surface area  $S$  decreases from 1180 cm<sup>-1</sup> ( $t_{\text{anneal}} = 0$  min) to 65 cm<sup>-1</sup> ( $t_{\text{anneal}} = 240$  min) as the quiescent annealing time increases. The average pore and PCL domain sizes increase nearly linearly with the coarsening time (Supporting Information, **Figure S5.11**), as reported for other blends in a number of previous articles.<sup>[15, 52]</sup> However, recent works have reported decreasing, time-dependent growth rate at long annealing times.<sup>[53a, 109]</sup> Lopez-Barron and Macosko related this phenomena to the reduction of the global curvature of the interface in polymer blends as morphology coarsens.<sup>[53b]</sup> The porous PCL molds were used subsequently as templates to prepare porous PNIPAm hydrogels with well-controlled and tunable embedded pore networks.

### 5.3.2 Preparation and characterization of porous PNIPAAm hydrogels

Porous PNIPAAm hydrogels were prepared following the successive steps illustrated in **Figure 5.2**. First, the gelling solution is injected into the porous PCL molds, obtained after the extraction of the EPDM polymer phase. After *in situ* gelling, the PCL phase is selectively dissolved with toluene and porous hydrogels are obtained. As Figure 5.2 illustrates, the porous hydrogels retain the original molds dimensions. To verify the extent of the gelling solution penetration within the porous molds, one sample of each PCL/gel material, as a function of annealing time, was cut in halves and analyzed by optical microscopy : all molds were completely filled with the gelling solution (see Supporting Information **Figure S5.12**).

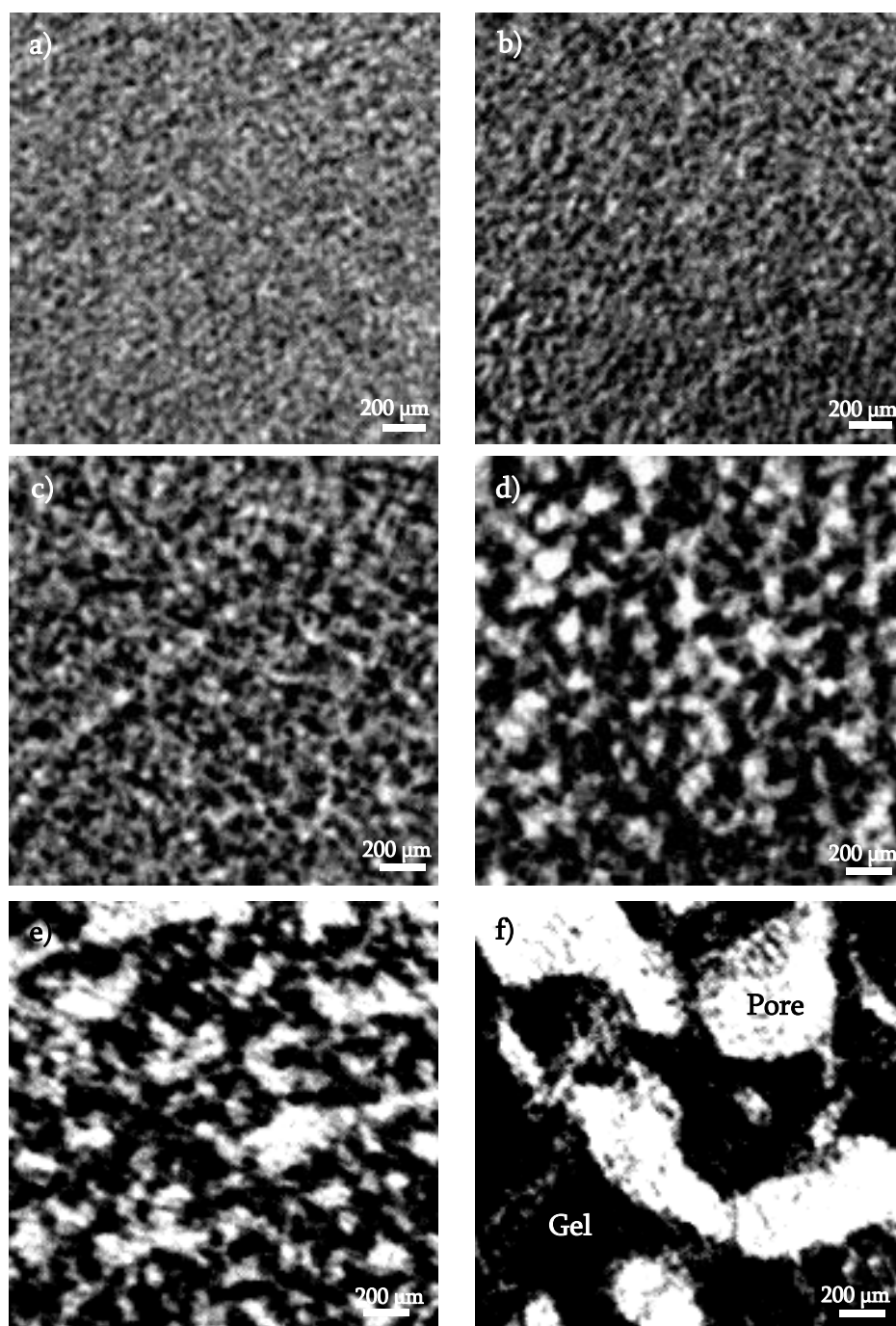


**Figure 5.2** : Successive steps for the preparation of porous PNIPAAm hydrogels (illustrated for a polymer blend initially annealed during 240 min) : a) initial polymer blend of EPDM and PCL after melt-processing and quiescent annealing; b) porous PCL mold obtained after EPDM extraction with cyclohexane; c) porous PCL mold filled with the gelling solution, after *in situ* gelling (gel dyed in red with a drop of a commercial food dye); d) porous PNIPAAm hydrogel obtained after the extraction of the PCL polymer mold with toluene.

### 5.3.3 Porous gels X-ray $\mu$ CT characterization

The hydrogels' porous microstructures were characterized by X-ray  $\mu$ CT. To ensure better visualization, the pores were filled with a 30% v/v organic solution of 2-iodotoluene (a radiocontrast agent) in toluene. Consequently, on the reconstructed  $\mu$ CT images, the light grey domains correspond to the pores, and the gel phase appears darker. **Figure 5.3** shows the microstructure of the porous PNIPAAm hydrogels as a function of quiescent annealing time. The porous hydrogels microstructures are comparable to the porous PCL molds (Figure 5.1) – the average pore size increases as a function of annealing time. The full extraction of the PCL phase indicates that the cocontinuous structure is preserved - the pores are fully interconnected (see also "videos files" and 3-D reconstructions in Supporting Information, **Figure S5.13**).

The microstructural features of the porous PNIPAAm hydrogels are presented in **Table 5.3**. The volume fractions of the gel and pore domains, on average, are respectively 55% and 45% - in comparison, the EPDM (ultimately the gel phase) and PCL (ultimately the pores) volume fractions are, on average, 51% and 49%. It is possible that part of the toluene is expelled from the pores once the PCL is extracted, or that the gels swell once the molds are extracted. It could also be due to the  $\mu$ CT analysis procedure, during which part of the toluene could vaporize. Temperature controlled polymer mold extraction followed by temperature controlled  $\mu$ CT experiments (using a T-controlled stage with a tightly sealed sample container) could indicate if gel swelling is responsible for the observed difference. The average pore diameter  $d_{pores}$  increases from  $\approx 23 \mu\text{m}$  (for  $t_{anneal} = 0 \text{ min}$ ) to  $262 \mu\text{m}$  (for  $t_{anneal} = 240 \text{ min}$ ), and the specific surface area  $S$  decreases from  $850 \text{ cm}^{-1}$  (for  $t_{anneal} = 0 \text{ min}$ ) to  $77 \text{ cm}^{-1}$  (for  $t_{anneal} = 240 \text{ min}$ ). These values are quite comparable with the PCL molds characteristics (Table 5.2). The average gel domain size increases from  $31 \mu\text{m}$  to  $280 \mu\text{m}$ , which is also comparable with the average EPDM phase domain diameter. Note that due to image resolution issues, the structural features of gels prepared from un-annealed polymer blends and blends annealed during 10 min were estimated manually by using a digitizing table.



**Figure 5.3 :** Reconstructed  $\mu$ CT images of porous PNIPAAm hydrogels as a function of the quiescent annealing time of the initial polymer blend : a) 0 min (un-annealed blend), b) 10 min, c) 30 min, d) 60 min, e) 120 min and f) 240 min (see Supporting Information for "videos files" and 3-D reconstructions, Figure S5.13).



**Table 5.3 : Porosity parameters of the PNIPAAm porous hydrogels as a function of the initial polymer blend quiescent annealing time.**

Annealing time <sup>a</sup> (min)	$\Phi_{\text{pores}}$ (%)	$\Phi_{\text{gel}}$ (%)	Specific surface area $S$ (cm <sup>-1</sup> )	Average pore diameter $d_{\text{pores}}$ (μm)	Average gel domain diameter $d_{\text{gel}}$ (μm)
<b>0</b>	40 (± 2)	60 (± 2)	850 (± 180)	23 (± 9) <sup>b</sup>	31 (± 15)
<b>10</b>	42 (± 1)	58 (± 1)	580 (± 130)	39 (± 10) <sup>b</sup>	39 (± 12)
<b>30</b>	42 (± 1)	58 (± 1)	200 (± 7)	80 (± 3)	116 (± 4)
<b>60</b>	42 (± 1)	58 (± 1)	169 (± 7)	101 (± 6)	135 (± 5)
<b>120</b>	48 (± 2)	52 (± 2)	143 (± 10)	136 (± 11)	146 (± 11)
<b>240</b>	49 (± 4)	51 (± 4)	77 (± 10)	262 (± 34)	280 (± 65)

<sup>a</sup>Corresponds to the annealing time of the initial polymer blend; <sup>b</sup>Estimated manually with a digitizing table, 12-15 measurements per image for 6 μCT images.

### 5.3.4 Equilibrium swelling ratios of PNIPAAm hydrogels

In **Figure 5.4a**, the equilibrium swelling ratio (ratio of the hydrogel mass at a given temperature to the hydrogel mass at 50 °C, in the dehydrated state) illustrates the temperature behavior of the porous PNIPAAm gels. The data are compared to a non-porous PNIPAAm hydrogel of similar dimensions and composition. As expected, the swelling ratios of all hydrogels decrease with increasing temperature, since PNIPAAm undergoes a hydrophilic to hydrophobic transition at  $\approx 32$  °C. The porous hydrogels demonstrate a significantly higher temperature dependence compared to the conventional non-porous gel.

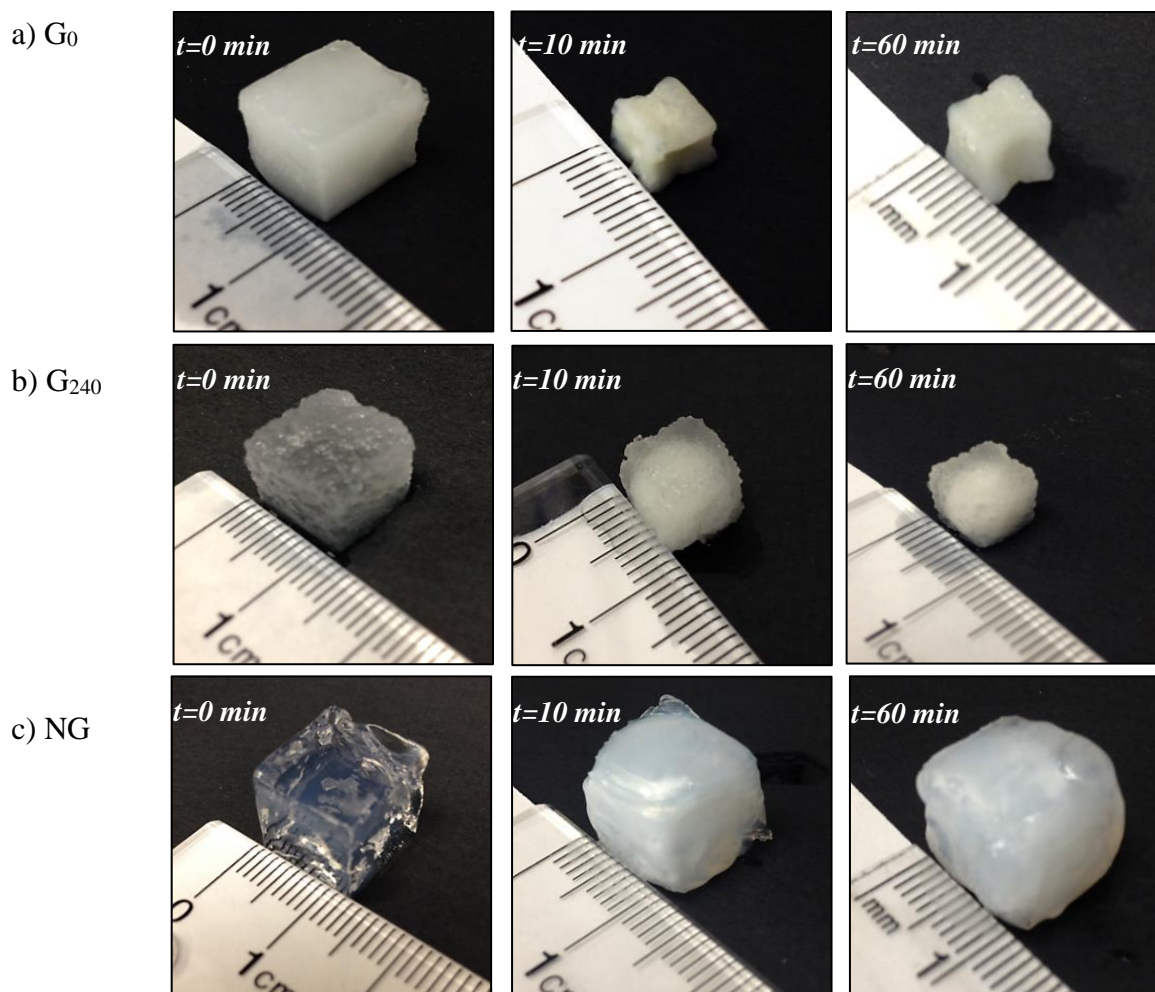
Furthermore, all of the porous PNIPAAm hydrogels demonstrate a similar temperature behavior, nearly independent of the average pore size. The significant difference with the non-porous gel indicates that the influence of gel porosity, *i.e.* pore volume fraction and pore interconnectivity, should also be investigated in a future work. Finally, a comparable temperature



**Figure 5.4 :** Swelling ratio  $SR$  of the porous PNIPAAm hydrogels in a temperature range of 15 °C to 40 °C : a) molar ratio NIPAM:MBA = 800:26; b) NIPAM:MBA = 800:13. ( $G_0$  ■;  $G_{10}$  \*;  $G_{30}$  ◆;  $G_{60}$  ▼;  $G_{120}$  ▲;  $G_{240}$  ●; NG ▷). Each data point corresponds to the average of 3 to 5 samples, and standard deviations are always comprised in-between nearly 0% to 10% of the average value.

### 5.3.5 De-swelling kinetics of PNIPAAm hydrogels

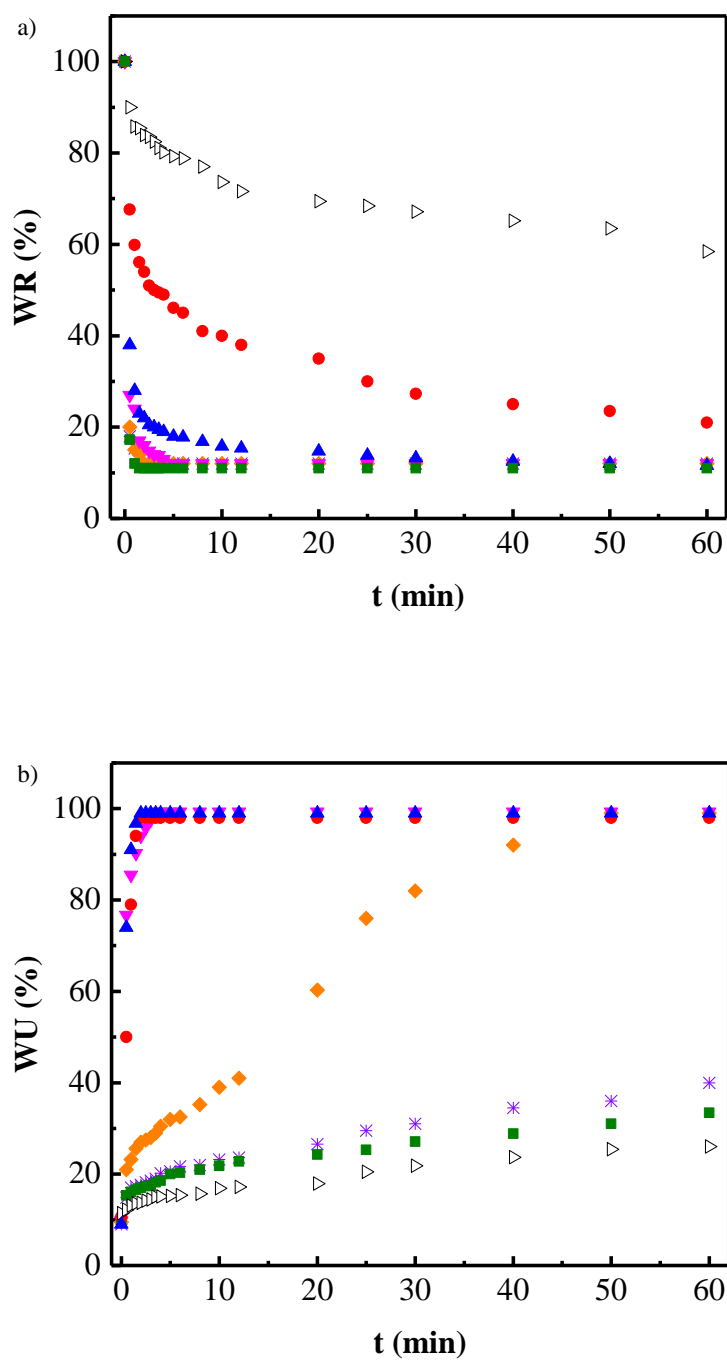
**Figure 5.5** illustrates the porous gels' de-swelling behavior, as compared to non-porous gels, after a sudden temperature change from 15 °C to 50 °C. As illustrated, a porous gel prepared from the un-annealed polymer blend ( $G_0$ ) reaches a dehydrated equilibrium state in less than 10 min (**Figures 5.5a** and **5.6a**), while a porous gel prepared from a polymer blend annealed for 240 min ( $G_{240}$ ) shrinks more gradually in time (**Figure 5.5b** and **5.6a**). In contrast, at the initial stage of the test, a "skin" layer is rapidly formed at the surface of the non-porous hydrogel (**Figure 5.5c**). As a result, the diffusion of water molecules out of the material is significantly slowed down and after 1 hour of immersion in hot water, the non-porous gel almost retains its original dimensions.



**Figure 5.5** : Hydrogel de-swelling as a function of time when the gel is transferred from 15 °C water, below the PNIPAAm LCST, to water at 50 °C (over LCST), for porous PNIPAAm hydrogels G<sub>0</sub> and G<sub>240</sub>, as compared to a non-porous gel (NG).

As Figure 5.6a illustrates, the porous PNIPAAm hydrogels exhibit much faster de-swelling kinetics as compared to a non-porous gel (for the  $x$ -axis in log scale, presenting a better view at  $t < 10$  min, see Supporting Information **Figure S5.14**). The porous PNIPAAm hydrogels clearly demonstrate a de-swelling behavior dependent on the average pore size. Gels with the smallest pore size ( $d_{pores} = 23 \mu\text{m}$ ) possess the fastest initial de-swelling rate, and it gradually decreases as

the average pore size increases (or specific pore surface decreases) to reach a minimum for  $G_{240}$ . For example,  $G_0$  and  $G_{10}$  samples respectively lose 90% of their original weight after  $\approx 1$ -2 min, while it is  $\approx 25$  min for  $G_{120}$  gels and more than 60 min for  $G_{240}$  ( $WR = 20\%$  after 60 min). After an immersion period of one hour in hot water ( $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $WR = 60\%$  for the non-porous gels. This is due to the dense and opaque "skin" layer that is formed at the surface of the non-porous gel, which acts as a barrier and significantly slows down the diffusion of water molecules out of the gel (Figure 5.5c).



**Figure 5.6 :** a) Water retention ratio ( $WR$ ) as a function of time for the porous PNIPAAm hydrogels, when plunged in a 50 °C water bath after initial equilibration at 15 °C; b) Water uptake ( $WU$ ) at 15 °C following initial equilibration at 50 °C. The results are compared to non-porous gels. ( $G_0$  ■;  $G_{10}$  \*;  $G_{30}$  ♦;  $G_{60}$  ▼;  $G_{120}$  ▲;  $G_{240}$  ●; NG ▷). Each data point corresponds to the average of 3 to 5

samples, and standard deviations are always comprised in-between nearly 0% to 15% of the average value (for the  $x$ -axis in log scale, see Figure S5.14).

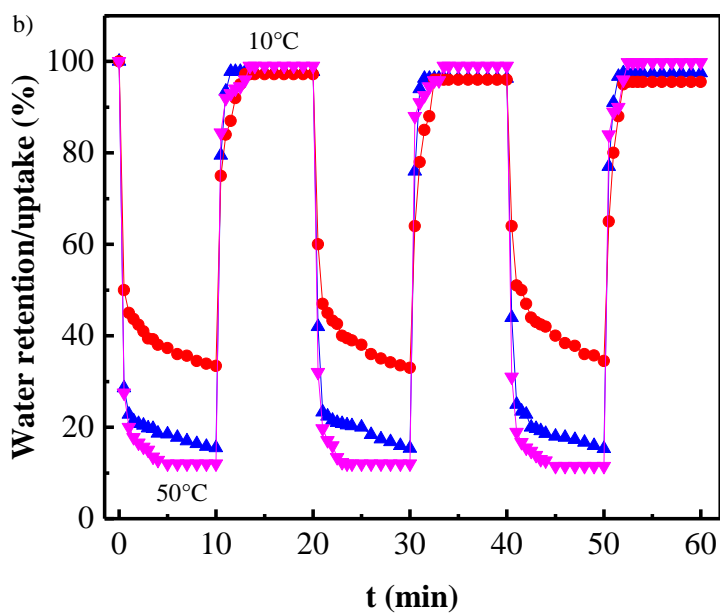
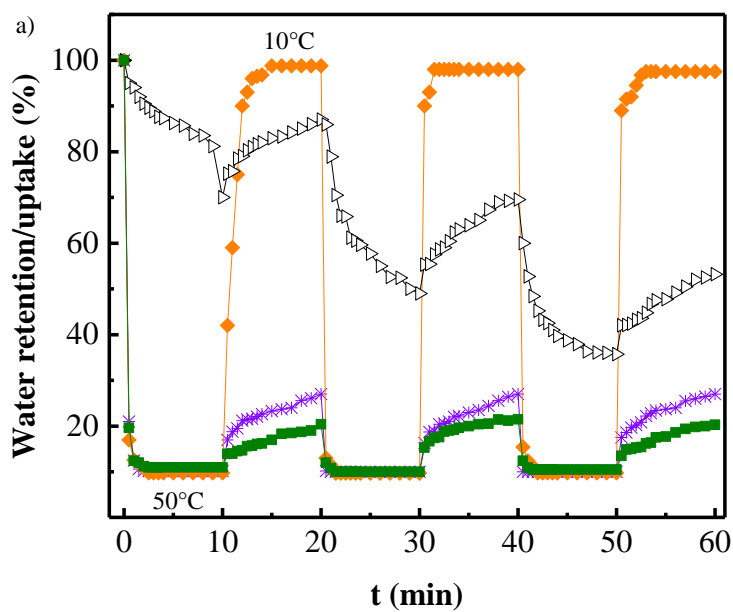
### 5.3.6 Swelling kinetics of PNIPAAm hydrogels

**Figure 6b** illustrates the swelling kinetics of the porous PNIPAAm hydrogels in 15 °C water, after initial de-swelling in 50 °C water, and as compared to non-porous gels. All of the porous PNIPAAm hydrogels reabsorb water more quickly than the non-porous gel : after an immersion of one hour in hot water (50 °C), samples  $G_0$  and  $G_{10}$  reabsorb 33% and 40% of their initial weight;  $G_{30}$ ,  $G_{60}$ ,  $G_{120}$  and  $G_{240}$  reabsorb  $\approx 98\%$ , while the conventional non-porous gels only recover  $\approx 26\%$ . Again, porous hydrogels possess a tunable swelling behavior that depends on their porosity. In contrast to the de-swelling kinetics, hydrogels with small average pore size ( $G_0$  and  $G_{10}$ ) reabsorb water significantly more slowly as compared to gels with large average pore diameters ( $d \geq 100 \mu\text{m}$ ) : it takes about 24 h for  $G_0$  and  $G_{10}$  to regain 90% of their original hydrated mass, about 40 min for  $G_{30}$ , and less than 3 min for  $G_{60}$ ,  $G_{120}$  and  $G_{240}$ . In comparison, the non-porous hydrogels reabsorb 90% of their original weight after more than 24 h.

### 5.3.7 Process reversibility

**Figure 5.7** illustrates a series of three de-swelling/swelling cycles when the temperature is suddenly changed from 50 °C to 15 °C, and vice-versa, for a cycle period of 20 min. The data are compared again to a non-porous gels. All porous hydrogels demonstrate a fully reversible thermo-responsive behavior. Samples  $G_0$  and  $G_{10}$  show very fast de-swelling rates, but much slower water uptake processes (**Figure 5.7a**), which is consistent with the results presented in Figure 5.6. As the average pore size increases, porous hydrogels  $G_{60}$ ,  $G_{120}$  and  $G_{240}$  demonstrate much faster swelling kinetics and higher water uptakes for the given cycle period (**Figure 5.7b**). For the non-porous gel, after the first de-swelling/water uptake cycle, small cracks appear at the surface of the gel, which

are not observed for porous ones. This may explain why no steady-state behavior and no full reversibility are observed, since the average water content gradually decreases after each cycle.





**Figure 5.7** : De-swelling and swelling cycles of porous PNIPAAm hydrogels at 15 °C and 50 °C, illustrating the reversibility of the process: a) ( $G_0$  ■;  $G_{10}$  \*;  $G_{30}$  ◆; NG ▷); b) ( $G_{60}$  ▼;  $G_{120}$  ▲;  $G_{240}$  ●).

### 5.3.8 Proposed mechanism and discussion

Below the PNIPAAm LCST ( $\approx 32$  °C), the hydrogels are well swollen due to hydrogen bonding between the water molecules and the PNIPAAm hydrophilic groups, and the formation of a hydrated shell around the hydrophobic parts. As the external temperature increases, the hydrogen bonds get weaker and ultimately break, provoking the collapse of the hydration shell and the expulsion of water from the polymer network.<sup>[30, 110]</sup>

**Figure 5.4** illustrates that the porous structure has a significant impact on the swelling ratio at equilibrium – it is always higher for porous gels at 15 °C, and it decreases more rapidly for porous gels as the temperature increases. Furthermore, the weight (data not shown) and size (Figure 5.5) of the equilibrated non-porous gels at 50 °C, compared to the porous gels, indicate that water remains trapped inside the material. A number of hypotheses can be formulated to explain these results. The formation of a dehydrated skin around a still hydrated core in non-porous gels when the temperature is raised, as Figure 5.5 suggests, could entrap water inside the gels – a barrier preventing the non-porous gels to reach true equilibrium. Another reason could be anisotropic cross-linking due to confinement in the molds – more specifically the effects of the polymer/gel interface vs bulk gel, and pore size. To verify the first hypothesis (skin formation), a first set of experiments could consist in slowly and gradually changing the temperature between each plateau (temperature ramp), instead of using temperature steps. Sensitivity of the equilibrium swelling ratio to the applied temperature ramp would tend to support the formation of barrier or skin, whereas the opposite would point towards anisotropic cross-linking.

The generation of an open porous structure also strongly influences the hydrogels' response kinetics. Full pore interconnection allows very efficient mass transfer of the solvent (herein water) in-between the gel and its environment, as compared to a non-porous gel. Then, when a temperature gradient is imposed between the porous gel and its environment, coupling of mass and heat transfer

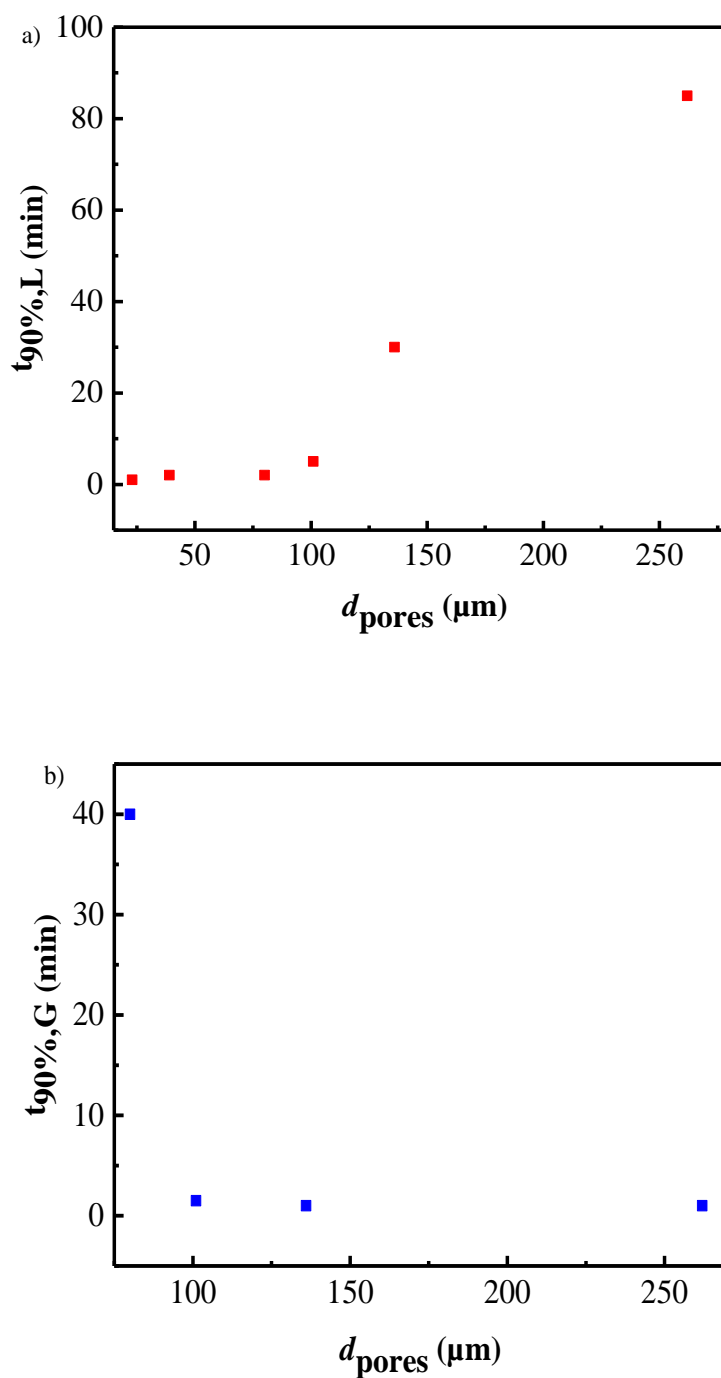
leads to a convective energy exchange inducing a faster and more homogeneous phase separation throughout the gel volume, with very fast water evacuation from the polymer matrix. The high specific pore surface also allows quicker exchange of water in-between the gel and aqueous phases. In contrast, the response of the non-porous hydrogel is limited by the collective diffusion of the polymer network in water, which is in order of  $10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .<sup>[97]</sup>

Another factor that influences the de-swelling kinetics of the porous PNIPAAm gels is the average diameter of the gel phase domains (or herein the average size of the former EPDM domains in the polymer blend): as it increases, it leads to a higher diffusional path length for water as it is being expelled, and a slower response rate is then expected. This explains why porous gels with coarser microstructures de-swell more slowly. In fact, control over the average pore size via quiescent annealing of the initial polymer blend allows us to tune the de-swelling response very efficiently, as **Figure 5.8a** illustrates: when plunged in 50 °C water, the gels with the smallest average pore size lose 90% of their initial weight (at 15 °C) in about  $t_{90\%,L} = 2\text{-}3 \text{ min}$ , while it takes more than an hour for the largest average pore size, and intermediate pore are located in-between.

In contrast, the swelling kinetics accelerates and can also be tuned as the average pore diameter increases, as **Figure 5.8b** illustrates: when plunged in 15 °C water, the gels with largest pore diameter recover 90% of their original mass (at 15 °C) in about  $t_{90\%,G} = 2 \text{ min}$ , while it takes about 24 h for the gels with smallest pore size. Since the glass-transition temperature ( $T_g$ ) of PNIPAAm is  $\approx 115 \text{ °C}$  (measured by DSC, and also reported in the work of Sousa et al.<sup>[111]</sup>), dehydrated gels at 50 °C must be in a relatively glassy state. A very fine, tortuous and rigid porous structure is then a significant barrier for water permeation during the swelling process, resulting in a slower swelling rate as compared to gels with larger average pore sizes. Finally, it can also explain why non-porous gels crack during rehydration, as certain regions might swell more rapidly as compared to others, leading to local stresses and fractures in the material.

In this work, the gels' average pore size and specific pore surface were varied over a considerable range, while two parameters related to porosity were kept constant – the gel and pore volume fractions, and pore interconnectivity (fully interconnected). A more complete understanding between gel response property and microstructure should also look at the effect of these two parameters.

The method that was used to prepare the porous gels could be used with a variety of other gel chemistries – pH or light-sensitive gels, or combinations of chemistries, could be employed for example. However, the reaction kinetics must be sufficiently slow to allow the initial injection of the monomer and crosslinking agent within the molds prior to gel formation. Furthermore, no dimensional constraints are imposed on the gels : a fast, enhanced response is possible for porous gels of various sizes with complex 3D shapes, and is not limited to 1D (cylinders with small diameter) or 2D gels (*e.g.* thin sheets). It must be emphasized that the dimensions of the cubes that were used, 1 cm<sup>3</sup>, were chosen due to process limitations associated with the volume of the internal mixer chamber for the preparation of the polymer blends. As demonstrated in a previous work, the approach for mold preparation is compatible with numerous other immiscible polymer pairs and is scalable, as industrial equipment such as injection molding presses and extruders can be used to prepare the required polymer materials.<sup>[15]</sup> However, the preparation of larger hydrogel materials will require longer extraction times, which is a current limit of the technique – soxhlet extraction could provide a solution on this aspect. Furthermore, the use of increasingly larger and complex polymer molds will require a high level of control over microstructure homogeneity, which represents an interesting challenge from the polymer blends processing perspective.



**Figure 5.8 :** a) Time to lose 90% of the initial hydrogel mass ( $t_{90\%,L}$ ) as a function of the average pore diameter  $d_{\text{pores}}$ ; b) time to reabsorb 90% of the original hydrated mass ( $t_{90\%,G}$ ) as a function of

$d_{pores}$ . In (b), the results for the samples with average pore diameters  $d_{pores} = 23$  and  $39 \mu\text{m}$  are not displayed since they have not regained 90% of their initial weight even after 60 min.

## 5.4 Conclusion

Tunable porous poly(*N*-isopropylacrylamide) hydrogels with enhanced thermosensitive properties were prepared by using porous PCL molds obtained from annealed, cocontinuous melt-processed blends of EPDM and PCL. Quiescent annealing of the melt-processed blend leads to morphology coarsening and ultimately allows control over the gel average pore size, from 20 to nearly  $300 \mu\text{m}$ . The porous hydrogels microstructures are comparable to the initial polymer blends, as confirmed by SEM and X-ray  $\mu$ tomography analysis. These porous PNIPAAm hydrogels possess significantly higher equilibrium swelling ratios and faster, fully reversible swelling/de-swelling kinetics, as compared to non-porous thermosensitive PNIPAAm hydrogels. Tuning the gel microstructure allows precise control over the thermosensitive properties of PNIPAAm hydrogels – the gel response following a temperature variation across the LCST can be adjusted from a few minutes, to several hours. This method should be compatible with numerous gel chemistries, and allow the preparation of hydrogels of various sizes and shapes with enhanced mass transport and response properties.

## ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC Discovery Grant) for financial support, the *Centre de Caractérisation des Matériaux* (CCM) at the Université de Sherbrooke and the McGill Institute for Advanced Materials (MIAM) for access to their  $\mu$ CT instruments, the (CM)<sup>2</sup> at Polytechnique Montréal for access to the SEM instrument, and Dr. Vincent Darras, Mr. Chang-Sheng Wang and Ms. Claire Cerclé for fruitful discussions and technical support.

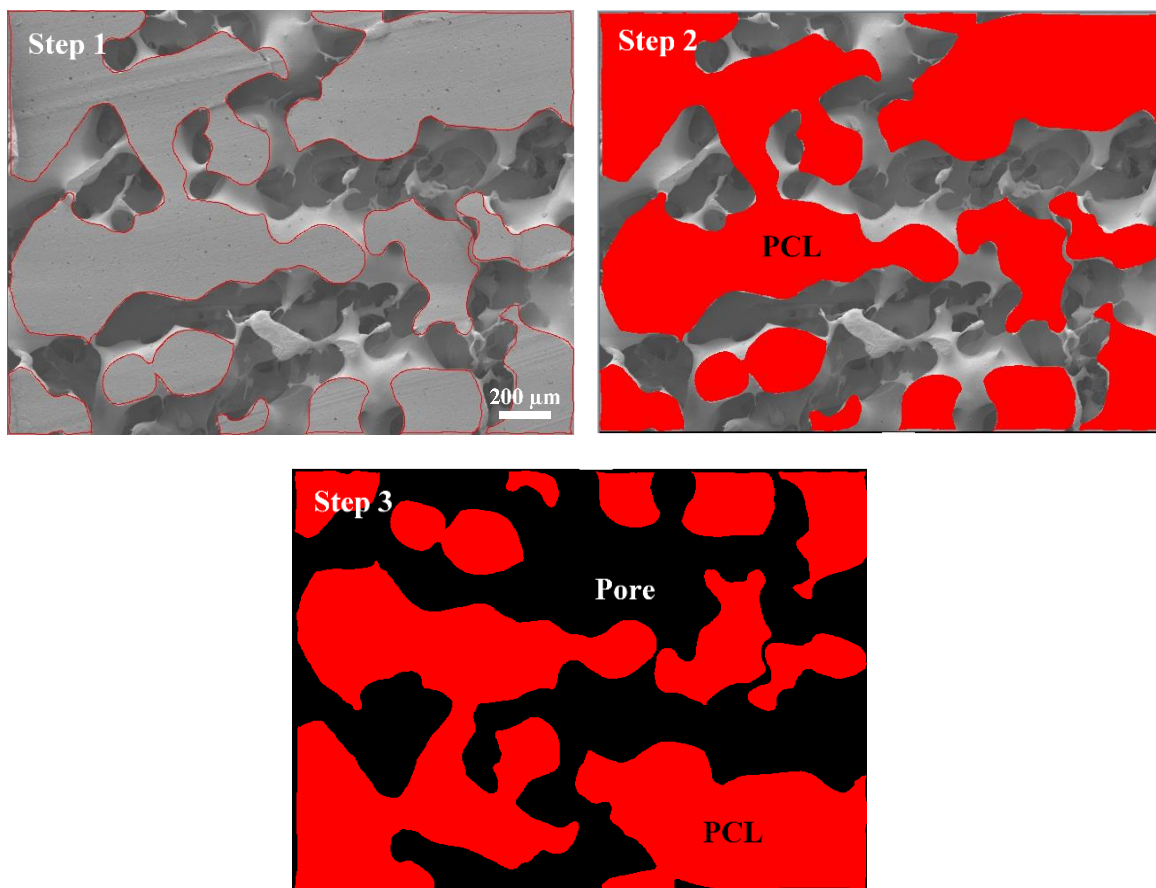
## **SUPPORTING INFORMATION ARTICLE 1 : Enhancing and Tuning the Response of Environmentally Sensitive Hydrogels With Embedded and Interconnected Pore Networks**

Auteurs : Teodora Gancheva and Nick Virgilio

Article publié dans la revue *Macromolecules*, 2016, 49, 5866–5876.

Réimprimé avec la permission de *Macromolecules*, 2016, 49 (16), pp 5866–5876. Copyright (2016) American Chemical Society. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.macromol.6b01411>

Further permissions related to the material excerpted should be directed to the ACS.

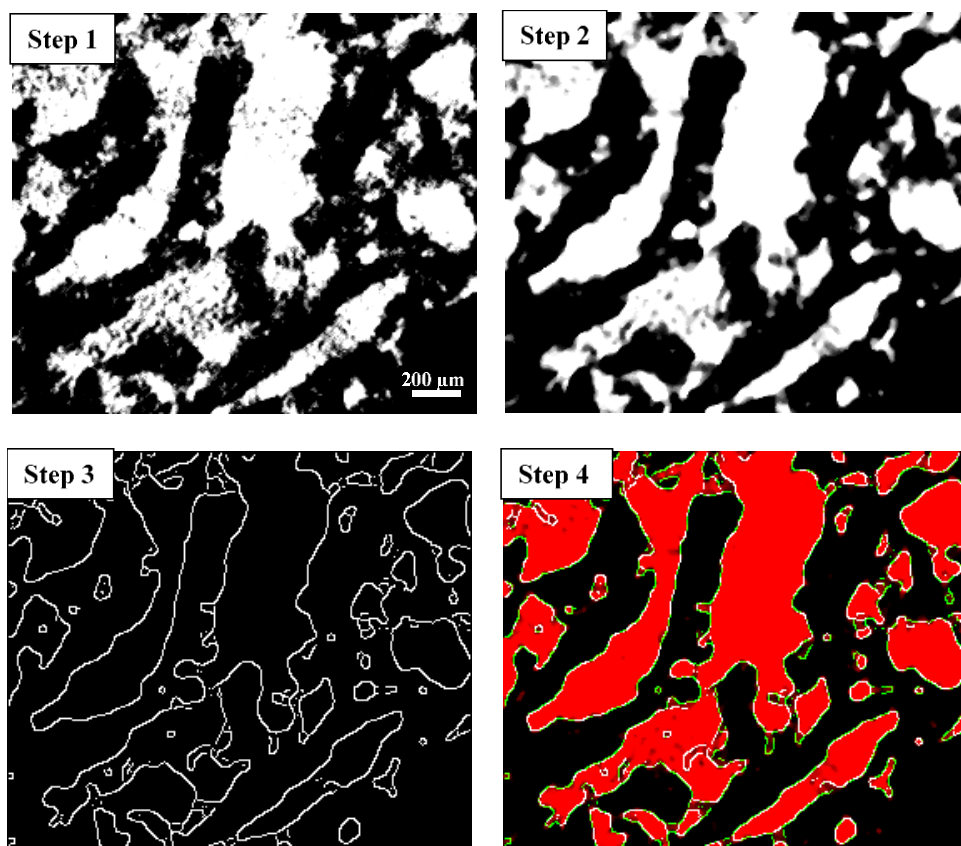


**Figure S5.9** : Successive image treatment steps for the PCL porous material obtained from the EPDM/PCL blend annealed during 240 min.

**Step 1.** The PCL phase perimeter  $P$  is traced using a digitizing table. The value is obtained by counting the pixels of the contour and with a proper image calibration. The specific pore surface  $S$  is subsequently obtained by dividing by the micrograph's area.

**Step 2.** The PCL phase is subsequently filled.

**Step 3.** Using the ImageJ software, the micrograph is binarized. The volume fractions are calculated using the threshold function.



**Figure S5.10** : Successive image treatment steps for porous PNIPAAm hydrogels (demonstrated for G<sub>240</sub>) with the ImageJ software.

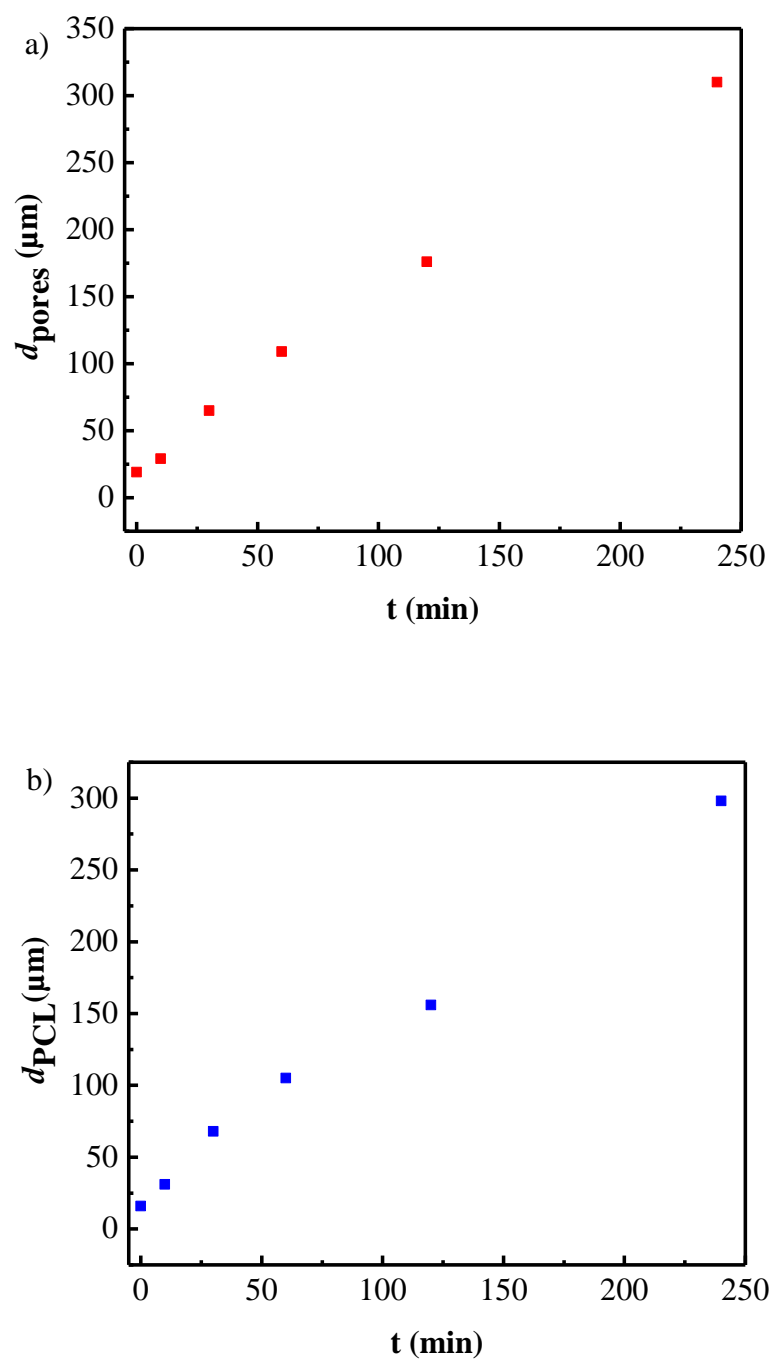
**Step 1.** A small region from the original  $\mu$ CT image is selected. The brightness and contrast are adjusted to make the pores and gel phase clearer.

**Step 2.** The micrograph is binarized and a median filter is used to remove some noise. Then, the volume fractions are calculated using the threshold function.

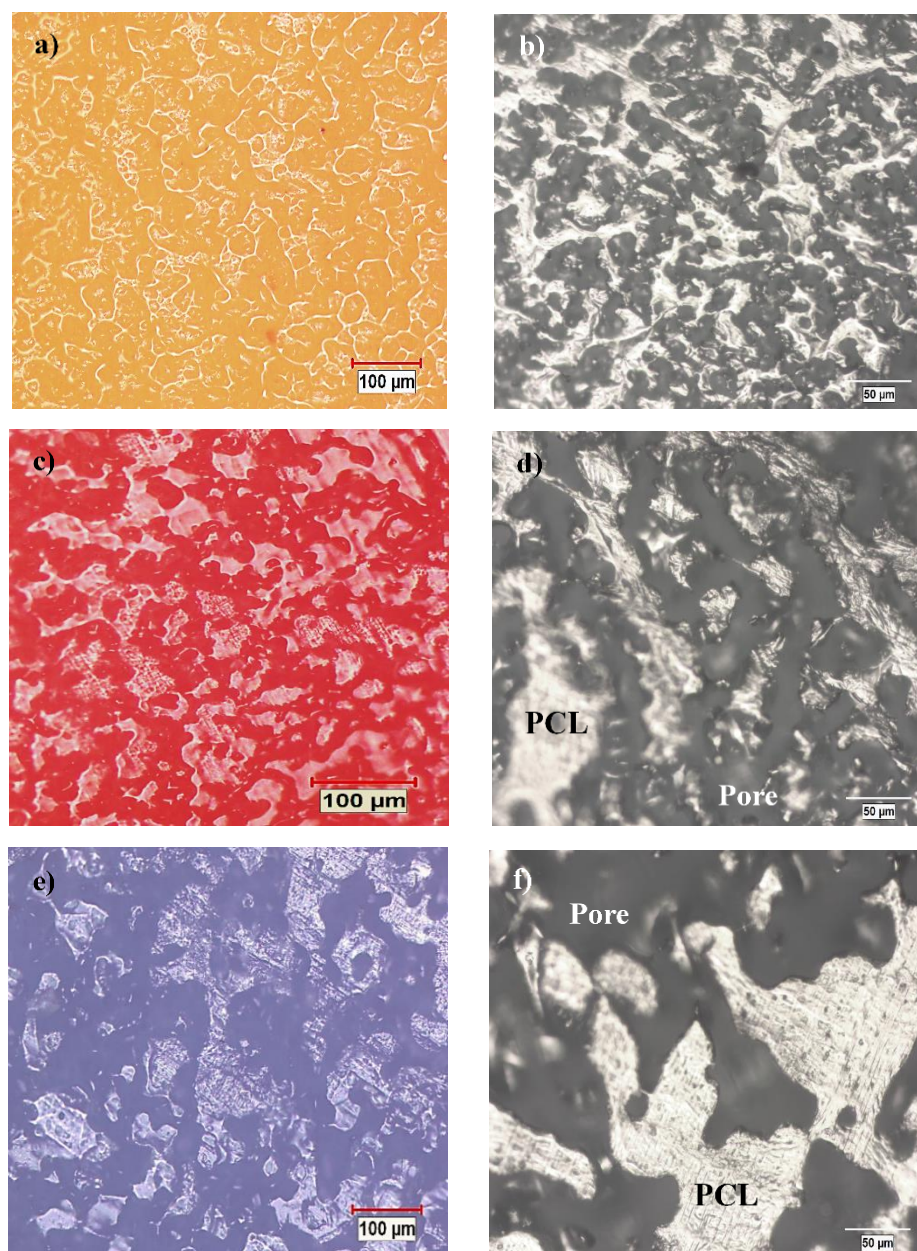
**Step 3.** The interface perimeter  $P$ , with a thickness of 1 pixel, is extracted and calculated by counting the pixels in the contour, and with a proper image calibration.

**Step 4.** To check the superposition of the original image and the contour, colocalization is used.

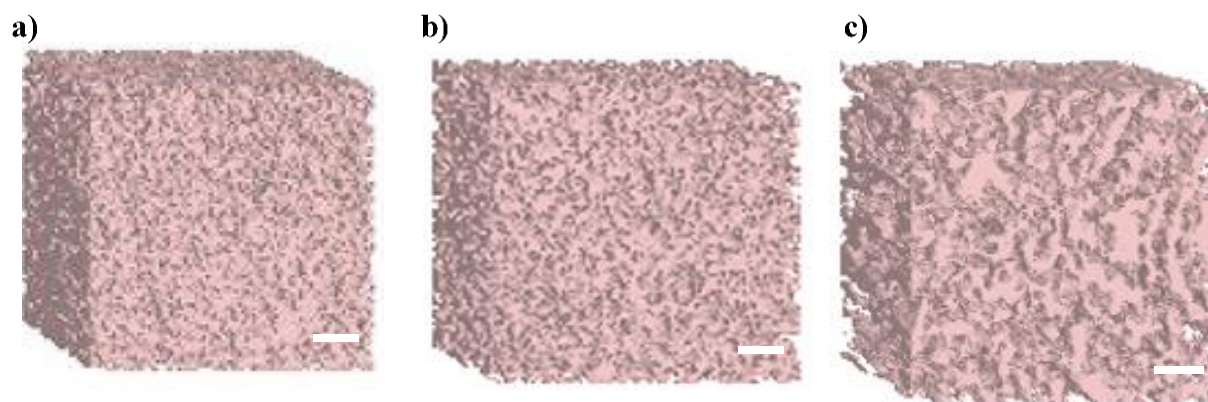




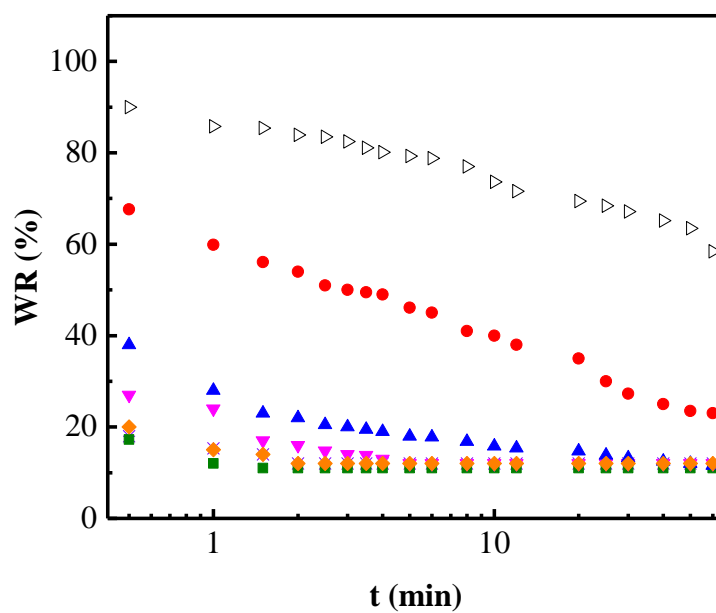
**Figure S5.11** : a) Evolution of the average pore diameter  $d_{pores}$  and of b) the average PCL domain size  $d_{PCL}$ , as a function of quiescent annealing time, for the porous PCL molds.



**Figure S5.12** : Optical microscopy images of porous PCL molds filled with the gelling solution, after *in situ* gelling (left column, gels stained with commercial food dyes (yellow, red and blue respectively)), as compared to unfilled molds (right columns) : a,b) 0 min (non-annealed polymer blend); c,d) porous PCL mold from blend annealed for 10 min; e,f) 30 min.



**Figure S5.13** : 3-D  $\mu$ CT reconstructed images of porous PNIPAm hydrogels: a) 0 min (non-annealed sample), b) 30 min, and c) 120 min. The scale bar corresponds to 200  $\mu$ m.



**Figure S5.14** : Water retention ratio  $WR$  as a function of time for the porous PNIPAM hydrogels, when plunged in 50 °C water, ( $G_0$  ■;  $G_{10}$  \*\*;  $G_{30}$  ◆;  $G_{60}$  ▼;  $G_{120}$  ▲;  $G_{240}$  ●; NG ▷).  $WR = 100\%$  for all samples at  $t = 0$  min.

## **CHAPITRE 6 ARTICLE 2 : TAILORED MACROPOROUS HYDROGELS WITH NANOPARTICLES DISPLAY ENHANCED AND TUNABLE CATALYTIC ACTIVITY**

Auteurs : Teodora Gancheva and Nick Virgilio

Article publié dans la revue *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10, 21073–21078.

Réimprimé avec la permission d'ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10 (25), pp 21073–21078.

Copyright (2018) American Chemical Society.

**ABSTRACT** : This work demonstrates that a model system of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) macroporous hydrogels, with tailored microstructures and comprising gold (Au) or silver (Ag) nanoparticles, display enhanced and tunable catalytic activity. These nanocomposites are prepared using polymer templates obtained from melt-processed cocontinuous polymer blends. The reaction rate, controlled by both hydrogel porosity and the PNIPAAm lower critical solution temperature, increases by more than an order of magnitude as compared to non-porous gels, and is comparable to micro- or nano-carrier-based systems, with easier catalyst recovery. The fabrication process is scalable, and is compatible with broad choices of polymer blends, gels, and nanoparticles chemistries.

### **6.1 Introduction**

In the last 20 years, noble metal nanoparticles (NPs) have demonstrated a broad array of possibilities when used as heterogeneous catalysts.<sup>[54a, 54b, 112]</sup> Embedding catalytic NPs in gels (*i.e.* micro/nanogels or hydrogels) has emerged as a clever strategy to design functional materials since (1) gels can efficiently immobilize NPs,<sup>[6a, 6b, 7, 66]</sup> ensure their long-term stability,<sup>[6a, 6b, 7, 66]</sup> and facilitate their recovery and reuse; (2) their high permeability, comparable to liquids,<sup>[8]</sup> allows the diffusion of reactants (and products) to (and from) NPs catalytic sites; (3) NPs can be synthesized

within the gels following simple protocols;<sup>[6a, 6b]</sup> (4) catalyst activity can be tuned by using stimuli-sensitive gel chemistries.<sup>[9, 22c, 67]</sup> When embedded in soft micro/nanoparticles (*e.g.* core-shell structures,<sup>[9a, 81]</sup> micro/nanogels,<sup>[9b, 57a]</sup> dendrimers,<sup>[113]</sup> etc.), the combination of high specific surface and short diffusion path to the NPs reactive sites results in high reaction rates; however, an elaborate separation process is still required to recover the particles. On the other hand, when NPs are embedded in macroscopic gels (or hydrogels), the separation process is simple, but the reaction rate slows down considerably due to the limited surface of exchange between the gel and surrounding medium, and diffusion-limited mass transfer.<sup>[7]</sup> As a result, the use of macroporous hydrogels has recently emerged as an interesting approach to significantly enhance the transport and catalytic properties of macroscopic gels.<sup>[70, 114]</sup> However, control over key porosity parameters such as pore interconnectivity and average size remain a significant challenge, resulting in the absence of correlations between material processing, gel microstructure, reaction kinetics and experimental flow parameters (such as pressure drop as a function of flow rate). Herein, NPs are embedded in macroporous stimuli-sensitive hydrogels with precise control over the average pore diameter, specific surface area, pore volume fraction and interconnectivity. We use a model system based on temperature-sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) hydrogels with gold (Au) nanoparticles, which catalyze the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol.<sup>[57a, 81, 115]</sup>

## 6.2 Experimental Procedures

### 6.2.1 Materials

Ethylene propylene diene monomer (EPDM, Keltan 2070p) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL, Capa<sup>TM</sup> 6500) were provided by Lanxess and Perstorp respectively. *N*-isopropylacrylamide (NIPAAm, 99% purity), *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (MBA, >98% purity), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED, 99% purity), ammonium persulfate (APS, >98% purity), gold (III) chloride trihydrate (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, >99.9% purity), sodium borohydride (>99% purity), 2-iodotoluene (99% purity), silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>, 99% purity) and 4-nitrophenol (>99% purity)

were purchased from Sigma-Aldrich. EpoFix resin was purchased from Struers. All products were used without further purification.

## 6.2.2 Porous PCL molds preparation

### 6.2.2.1 EPDM/PCL polymer blends processing

Cocontinuous polymer blends of EPDM and PCL (50/50 vol%) were prepared by melt-mixing in a Plasti-Corder Digi-System internal mixer (C.W. Brabender Instrument Inc.) at 180 °C and 50 rpm for 7 min under a constant nitrogen flow. After blending, the samples were quenched quickly in cold water to freeze-in the morphology. Subsequently, to let the morphology coarsen, the blends were annealed under quiescent conditions at 180 °C during 60 or 240 min using a hot press (model 3912 from Carver Inc.). After annealing, the samples were plunged again in cold water to freeze-in the morphology.

### 6.2.2.2 PCL molds preparation and EPDM continuity measurement

For each annealing time (0 min (un-annealed blends), 60 min and 240 min)), 4 blend samples were trimmed into  $\sim 1 \text{ cm}^3$  cubes and placed in cyclohexane for 2 weeks (the solvent was changed daily) to selectively extract the EPDM phase in order to obtain porous PCL molds. The continuity of the EPDM phase was measured by gravimetry, using **Equation 1** :

$$\% \text{ continuity of EPDM} = \frac{m_{s,ini} - m_{s,fin}}{m_{s,ini}} \times \frac{m_{blend}}{m_{EPDM \text{ in } blend}} \times 100 \quad (1)$$

where  $m_{s,ini}$  is the mass of the sample before extraction,  $m_{s,fin}$  is the mass of the sample after extraction,  $m_{blend}$  is the mass of the original melt-processed blend, and  $m_{EPDM \text{ in } blend}$  is the mass of EPDM in the original blend.

### 6.2.3 Porous PNIPAAm hydrogels preparation and gold nanoparticles synthesis

To prepare PNIPAAm gels, 900 mg NIPAAm, 40 mg MBA and 17 mg APS ( $0.8 \text{ mol.l}^{-1}$  NIPAAm,  $0.026 \text{ mol.l}^{-1}$  MBA and  $0.008 \text{ mol.l}^{-1}$  APS) were dissolved in 10 ml of cold ( $5^\circ\text{C}$ ) distilled water. Then, the mixture was degassed with nitrogen for 15 min and 75  $\mu\text{l}$  TEMED were added. Subsequently, the reactants mixture was injected into the porous PCL templates using an in-house system applying vacuum and pressurized air cycles. 5 cycles were applied to fill each mold. The polymerization was carried out at  $10^\circ\text{C}$  for 48 h.

To obtain porous PNIPAAm hydrogels, the PCL molds were selectively dissolved in toluene for 2 weeks (the solvent was changed daily). The porous hydrogels were then rinsed with methanol and distilled water, and stored in distilled water at  $20^\circ\text{C}$ . Non-porous PNIPAAm hydrogels were prepared by pouring the reactants solution into  $1 \text{ cm}^3$  silicone molds covered by a thin film of mineral oil.

For the synthesis of AuNPs, porous and non-porous PNIPAAm gels ( $\sim 1 \text{ cm}^3$ ) were individually placed into vials containing 10 ml of a 5 mM  $\text{HAuCl}_4$  aqueous solution at  $22^\circ\text{C}$  for 15 h. Then, the gels were blotted slightly to eliminate the excess of  $\text{HAuCl}_4$  solution, and they were individually placed into vials containing 10 ml of a cold ( $5^\circ\text{C}$ ) 50 mM  $\text{NaBH}_4$  aqueous solution for 30 min. The  $\text{NaBH}_4$  solution was freshly prepared with water degassed during 45 min with nitrogen. All of the solutions were prepared with Milli-Q water,  $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ . The resulting nanocomposite gels were washed with Milli-Q water for one week, and stored in Milli-Q water at  $20^\circ\text{C}$ .

To synthesize silver (Ag) NPs, a 5 mM  $\text{AgNO}_3$  aqueous solution was used, following the procedure described for AuNPs synthesis.



## 6.2.4 Morphology characterization and analysis

### 6.2.4.1 Porous PCL molds

After quiescent annealing, 4 polymer blend samples of each condition (0 min (un-annealed), 60 min and 240 min) were cryomicrotomed using a Leica RM2165 instrument equipped with a LN21 cooling chamber. Then, the EPDM phase was selectively extracted with cyclohexane for 2 weeks to obtain porous PCL samples. After drying in an oven for two days at 25 °C, the samples were coated with a gold–palladium layer by plasma sputtering (Polaron SC502 Sputter Coater, 18 mA and 0.04 mBar,  $2 \times 15$  sec, 10 nm thick Au-Pd film). The porous PCL microstructure was observed by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-7600TFE instrument operated at 2 keV and  $2.6 \times 10^{-11}$  A.

Image analysis was used to determine the following porosity parameters : the average pore diameter  $d_{pores}$  and the average PCL domain size  $d_{PCL}$ , the specific surface area  $S$ , the volume fraction of the pores  $\phi_{pores}$  and of the remaining PCL phase,  $\phi_{PCL}$ . Between 6 – 10 micrographs were converted to binary images with a digitizing table from Wacom and SigmaScan V.5 software. The interfacial perimeter  $P$  was obtained after binarization and image calibration. A detailed procedure of the successive image treatment steps was presented previously.<sup>[114]</sup> Using ImageJ software, the volume fractions ( $\phi_{pores}$  and  $\phi_{PCL}$ ) were obtained by dividing the number of corresponding pixels by the total number of pixels. The specific surface area  $S$  (the EPDM/PCL interfacial area) was calculated using **Equation 2** :<sup>[107]</sup>

$$S = \frac{P}{A} \quad (2)$$

where  $A$  is the area of the micrograph.

The average pore diameter  $d_{pores}$  (or the average PCL domain size  $d_{PCL}$ ) was calculated with **Equation 3** :<sup>[108]</sup>

$$d_{pores(PCL)} = \frac{4\phi_{pores(PCL)}}{S} \quad (3)$$

#### 6.2.4.2 Porous PNIPAAm hydrogels

Porous PNIPAAm gels were first plunged in a 30% solution of 2-iodotoluene (a radiocontrast agent, to ensure better visualization) in toluene for two days. The porous hydrogel microstructure was characterized by X-ray microcomputed tomography ( $\mu$ CT) using a Skyscan 1172 instrument from Brüker with the following parameters : 57 keV (source voltage), 173  $\mu$ A (source current), 11.56  $\mu$ m (image pixel size), 16 bits (depth), 590 ms exposure time. Subsequently, the NRecon software version 1.6.6 was used for reconstructions, and the 2-D/3-D images were obtained with the CTAn and CTvol softwares, respectively. On the reconstructed  $\mu$ CT images, the pores appear in white (pores are filled with a radiocontrast agent, which absorbs more X-rays) and the gel phase appears darker.

The ImageJ software was used to analyze the  $\mu$ CT images, following the procedure described previously (§6.2.4.1).

An illustration of the successive image treatment steps was presented previously.<sup>[114]</sup>

### 6.2.5 Gold nanoparticles (AuNPs) characterization

#### 6.2.5.1 Transmission electron microscopy

Once AuNPs synthesis was completed, two nanocomposite gels ( $G_0$  and  $G_{60}$ ) were washed and stored in Milli-Q water for 12 h at 20 °C. Then, the gels were dried in an oven under vacuum at 55 °C for 3 h. The dried gels were next immersed in epoxy resin for 20 h at ambient temperature. Then, they were microtomed at room temperature with a Leica UC7 instrument. Transmission electron microscopy (TEM) observations were realized with a JEOL JEM-2100F field emission electron microscope operated at 200 kV.

### 6.2.5.2 Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed with a Q-500 instrument from TA Instruments. First, 1 cm<sup>3</sup> porous and non-porous nanocomposite hydrogels were cut in smaller pieces (0.216 cm<sup>3</sup>, rectangular shape), and only those completely filled with nanoparticles were selected (partially filled samples for NG and G<sub>0</sub> gels in particular were discarded). The pieces were dried in an oven for one week at 40 °C. Then, 15 mg of each dried nanocomposite hydrogel (G<sub>0</sub>, G<sub>60</sub> and G<sub>240</sub>, as well non-porous gels) were heated to 800 °C under nitrogen flow (60.0 mL.min<sup>-1</sup>) at a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup>. 3 samples were analyzed for each gel type, as well as for non-porous gels. The same procedure was used to measure the residual quantity of PNIPAAm gel without AuNPs.

### 6.2.6 Catalytic reduction of 4-nitrophenol

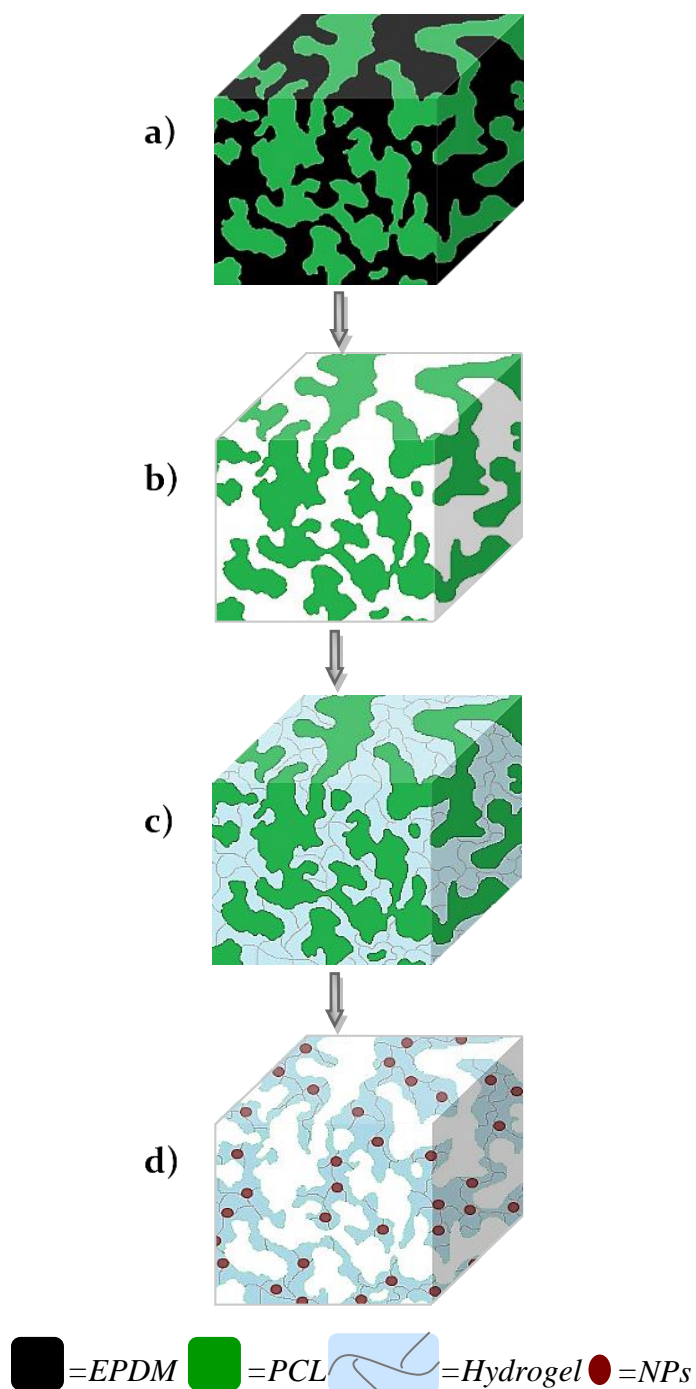
The catalytic reduction of 4-nitrophenol was performed as follows : 1.50 mL of a 0.3 mM 4-nitrophenol aqueous solution and 1.50 mL of a 30 mM NaBH<sub>4</sub> aqueous solution (freshly prepared) were mixed in a quartz cell for UV–visible spectroscopy measurements at 20 °C. Then, a sample (0.216 cm<sup>3</sup>, rectangular shape) of nanocomposite gel completely filled with nanoparticles was cut from the original 1 cm<sup>3</sup> nanocomposite gels (we avoided the center for gels G<sub>0</sub> and NG since they were partly devoid of particles) was added into the quartz cell (the sample was floating on the top of the cuvette, out of the light path). The conversion of 4-nitrophenol to 4-aminophenol was monitored every 2 min. To perform the catalytic reduction of 4-nitrophenol at 35 and 50 °C, the solutions and nanocomposite hydrogels were first equilibrated separately at the desired temperature for 30 min.

Spectra were obtained with a SFM-400 spectrometer from BioLogic, equipped with a temperature controlled sample holder. Spectra were recorded over 250 - 550 nm using a 1 cm path-length quartz cuvette equipped with a small impeller for continuous solution stirring.

### 6.3 Results and Discussion

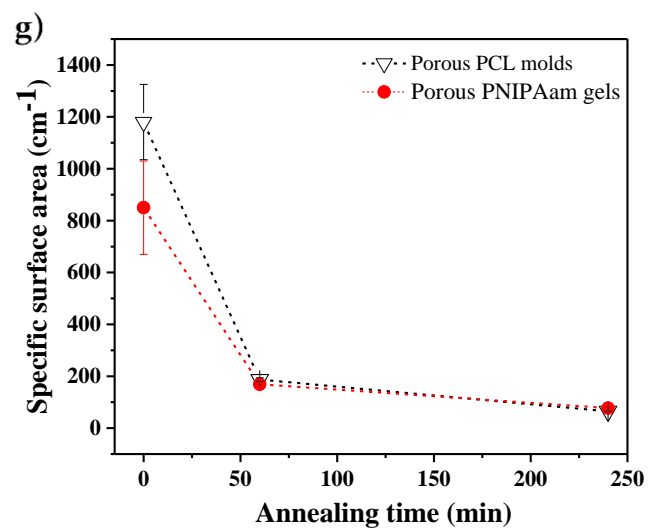
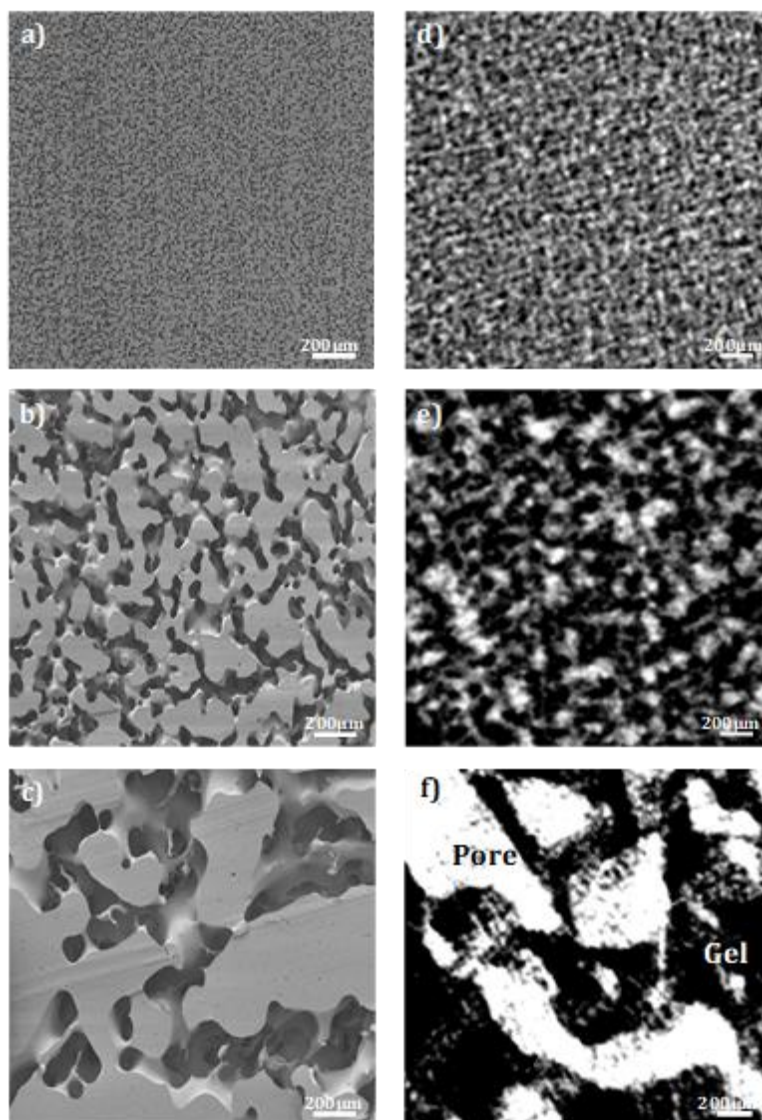
Porous PNIPAAm gels were prepared by using porous polymer templates, based on a method illustrated in **Figure 6.1** and described in previous publications.<sup>[15, 114, 116]</sup> The method consists in : 1) preparing a cocontinuous polymer blend by melt-processing,<sup>[50a, 51b, 52-53, 106, 117]</sup> herein comprised of ethylene propylene diene monomer and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (EPDM/PCL 50/50 vol%,  $T_{processing} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{mixing} = 7\text{ min}$ , see Experimental Details; 2) annealing the polymer blend under quiescent conditions to allow microstructure coarsening ( $T_{anneal} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{anneal} = 60\text{ or }240\text{ min}$ );<sup>[51b, 52-53, 106, 117]</sup> 3) extracting selectively the EPDM phase with cyclohexane to obtain porous PCL molds (**Figure 6.2a-c**, SEM observations), herein trimmed into  $1\text{ cm}^3$  cubes; 4) injecting the solution containing the monomers, cross-linker, and other necessary reagents, within the molds, followed by *in situ* gelling; 5) extracting selectively the PCL molds with toluene to obtain macroporous PNIPAAm hydrogels (**Figure 6.2d-f**, X-ray micro-CT observations). NPs are subsequently synthesized within the hydrogel phase following well established protocols (demonstrated herein for Au and silver (Ag) NPs).<sup>[6a, 6b]</sup> **Figure 6.3a-d** displays the initial polymer blend and PCL mold, and the resulting porous gel, before and after AuNPs synthesis.

**Figure 6.1 :** Steps followed to prepare porous hydrogels embedded with NPs : a) cocontinuous polymer blend of EPDM and PCL; b) porous PCL mold obtained after EPDM extraction; c) porous PCL mold filled with hydrogel; d) porous hydrogel embedded with NPs, obtained after PCL extraction and subsequent NPs synthesis.



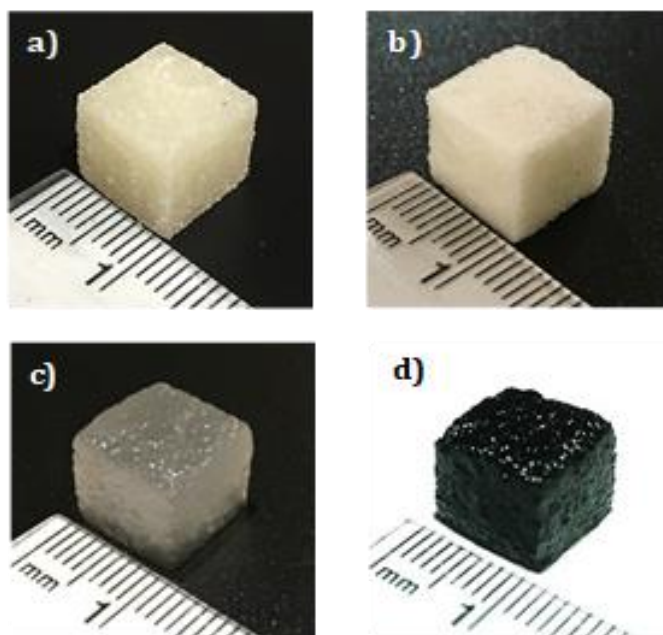
This technique possesses the following features and advantages : 1) the polymer molds and gels show nearly identical macroscopic dimensions (**Figure 6.3b, c**); 2) the average pore diameter can be tuned from  $\approx 1 \mu\text{m}$  to  $1000 \mu\text{m}$ ; 3) the pores are fully interconnected; 4) several choices of polymer blends, gels and NPs chemistries can be selected;<sup>[15, 52, 116]</sup> 5) scale up is possible by polymer melt-extrusion;<sup>[15]</sup> 6) the resulting macroporous gels possess enhanced stimuli-sensitive properties due to coupling between mass and energy transfers.<sup>[114]</sup>

The polymer blend morphology significantly coarsens with increasing annealing time  $t_{\text{anneal}}$  (Figure 6.2a-c), the process being driven by the polymer pair interfacial tension,<sup>[51b, 52, 106, 117]</sup> and slowed down by viscosity.<sup>[52]</sup> During annealing, both phases remain fully interconnected ( $\approx 100\%$  cocontinuous), as measured by gravimetric analysis (**Table S6.2**). The average pore diameter  $d_{\text{pores}}$  increases nearly linearly from  $19 \pm 2 \mu\text{m}$  ( $t_{\text{anneal}} = 0 \text{ min}$ , un-annealed blend) to  $310 \pm 4 \mu\text{m}$  ( $t_{\text{anneal}} = 240 \text{ min}$ ), while the specific surface area  $S$  decreases from  $1180 \pm 145 \text{ cm}^{-1}$  ( $t_{\text{anneal}} = 0 \text{ min}$ ) to  $65 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  ( $t_{\text{anneal}} = 240 \text{ min}$ ) (**Figure 6.2g** and Table S6.2).



**Figure 6.2 :** Morphology of porous PCL materials obtained after EPDM phase extraction : a)  $t_{anneal} = 0$  min (un-annealed blend); b)  $t_{anneal} = 60$  min; c)  $t_{anneal} = 240$  min; Morphology of porous PNIPAAm gels as a function polymer blend annealing time (gel phase in black, pores in white) : d)  $t_{anneal} = 0$  min; e)  $t_{anneal} = 60$  min, and f)  $t_{anneal} = 240$  min; g) Evolution of the specific surface area with the annealing time for porous PCL molds and porous PNIPAAm hydrogels.

The PNIPAAm gels microstructures, analyzed by X-ray microtomography (Figure 6.2d-f), reveal well-preserved, fully cocontinuous gel phases and pore networks. For the macroporous gels, the average pore diameter  $d_{pores}$  increases from  $23 \pm 9 \mu\text{m}$  (for  $t_{anneal} = 0$  min) to  $262 \pm 34 \mu\text{m}$  (for  $t_{anneal} = 240$  min), and the specific surface area  $S$  decreases from  $850 \pm 180 \text{ cm}^{-1}$  (for  $t_{anneal} = 0$  min) to  $77 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  (for  $t_{anneal} = 240$  min) (Figure 6.2g and **Table S6.3**) - these results are quite comparable with the PCL molds values. From this point, porous hydrogels are designated as  $G_0$ ,  $G_{60}$  and  $G_{240}$ , following the polymer blend annealing time, while NG corresponds to bulk non-porous hydrogels





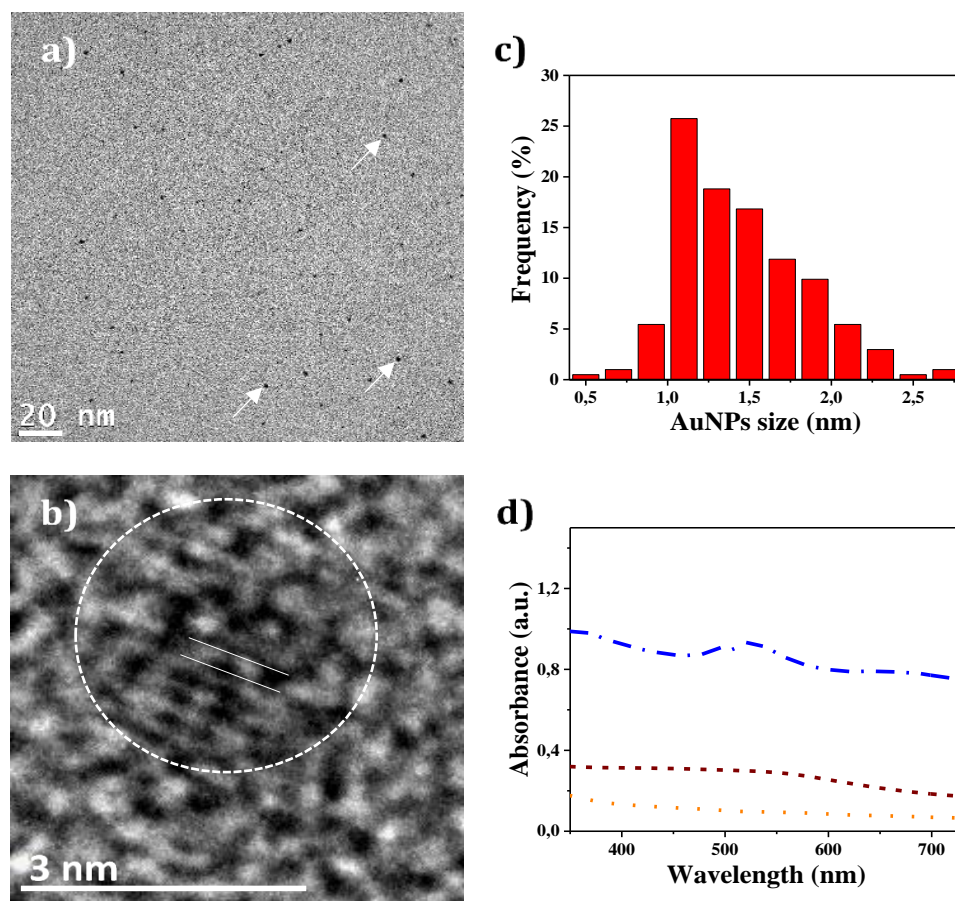
**Figure 6.3** : Successive steps for the preparation of macroporous PNIPAAm gels embedded with AuNPs (illustrated for a blend annealed during 240 min) a) polymer blend of EPDM and PCL; b) porous PCL mold; c) macroporous PNIPAAm hydrogel; d) macroporous PNIPAAm hydrogel with AuNPs.

Porous PNIPAAm hydrogels were next immersed in a solution of 5 mM  $\text{HAuCl}_4$  for 15 h and then were plunged in a 50 mM solution of  $\text{NaBH}_4$  for 30 min. The gels almost instantaneously darkened (**Figure 6.3d**),<sup>[67]</sup> indicating the formation of AuNPs. The reaction occurs much faster in porous gels, as compared to NG gels (see video files, **SI**). Similar results were obtained when synthesizing AgNPs (**Figure S6.6**).

Transmission electron microscopy (TEM) was used to analyze AuNPs morphology and size distribution. As **Figure 6.4a** shows, well-dispersed NPs with an average diameter of  $1.5 (\pm 0.5)$  nm were synthesized. Note that AuNPs aggregates are also observed (albeit much less frequently) in the gels, causing their dark color (**Figure S6.7**).

High-resolution TEM on a single AuNP clearly shows a crystal lattice with an interplanar distance of about 2.36 Å (**Figure 6.4b**), attributed to the [111] plane in the cubic Au crystalline structure.<sup>[22c, 115b]</sup> **Figures 6.4c-d** display NPs size distribution and UV-visible spectra. The plasmon absorption spectra position depends on AuNPs distribution within the gels (**Figure 6.4d**). Near the gel surface, a broad absorption spectrum appears around 525 nm, due to the AuNPs aggregates. In the inner region, a non-significant plasmon absorption band appears around 450-600 nm, characteristic for AuNPs with an average size  $\approx 2$  nm.<sup>[113, 118]</sup> These results correlate well with the color distribution within the NG gels caused by AuNPs plasmon absorption (**Figure S6.8**).<sup>[119]</sup>

The amount of AuNPs within the gels was determined by thermogravimetric analysis (TGA). Porous gels possess a higher AuNPs content ( $G_0 = 4.6$  wt%,  $G_{60} = 3.6$  wt%,  $G_{240} = 4.7$  wt%), compared to non-porous gels (NG = 2.7 wt%), when the measure is based on the initially dried material. However, in their hydrated state, nearly 50% of a porous gel volume is occupied by free water within the macropores. As a result, based on the hydrated volume, the AuNP content is comparable or lower in macroporous gels per unit volume. Furthermore, AuNPs distribution throughout the gels depends on gel porosity :  $G_{60}$  and  $G_{240}$  are completely filled with NPs, while the centers of  $G_0$  and NG gels do not contain any (**Figure S6.9**).<sup>[67]</sup>



**Figure 6.4** : AuNPs characterization : a) TEM micrograph showing AuNPs size and distribution (illustrated for a  $G_0$  gel, sample obtained close to the gel surface, arrows pointing AuNPs); b) HRTEM image of single AuNP, with corresponding lattice spacing; c) AuNPs size distribution histogram (calculated from the TEM micrographs by measuring  $\approx 200$  NPs, including  $G_0$  and  $G_{60}$  gels); d) UV-visible spectra of NG gels with AuNPs (dash/dot line: gel analyzed close to the surface; dashed line: gel analyzed in the inner region; dotted line: NG gel without AuNPs).

The catalytic performance of macroporous PNIPAAm gels with AuNPs was evaluated with a model reduction reaction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol.<sup>[57a, 81, 115]</sup> The absorption spectra at 400 nm of 4-nitrophenol was used to monitor the reaction progress (**Figure S6.10**). **Figure 6.5a** displays the relative concentration of 4-nitrophenol as a function of time and average pore diameter,

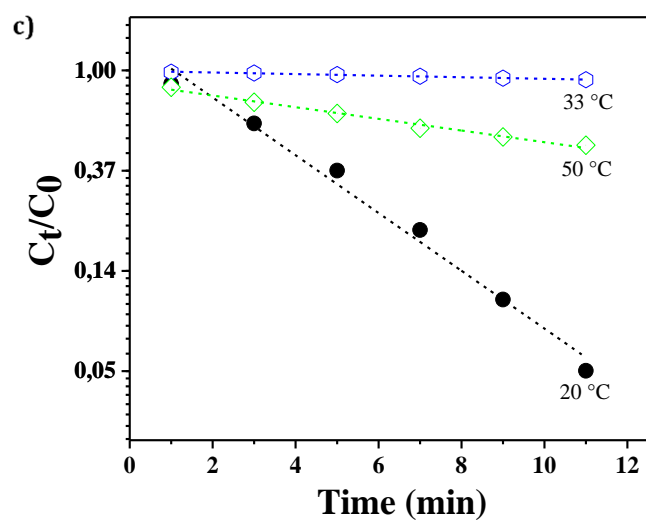
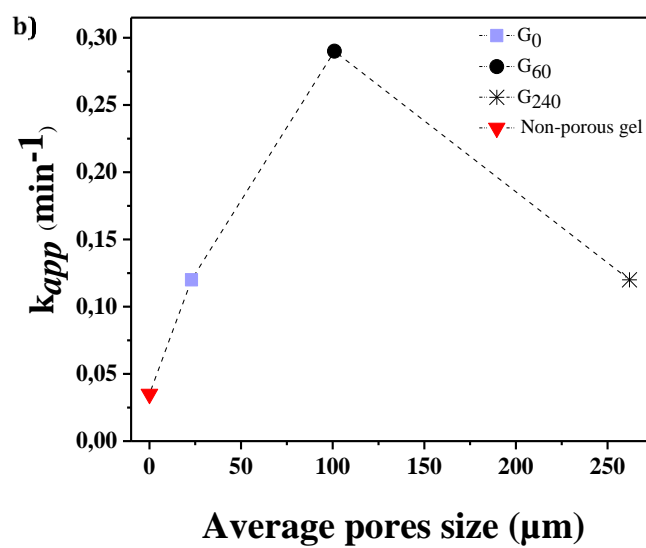
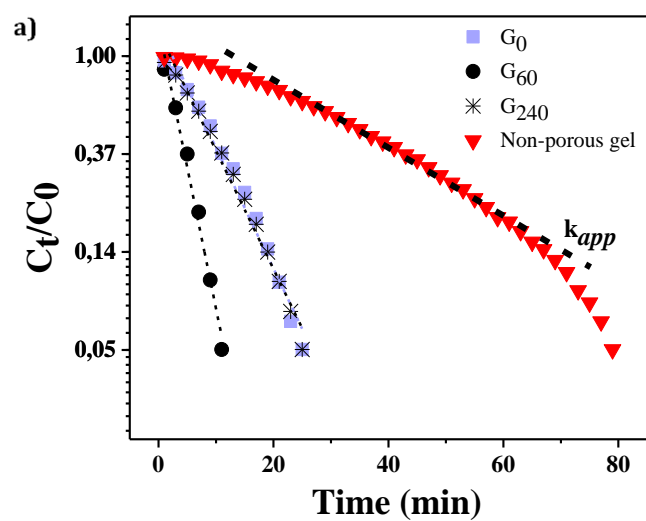
compared to non-porous gels with AuNPs.  $G_{60}$  gels show the fastest reaction rate, and an almost complete reaction after  $\approx 10$  min, while  $G_0$  and  $G_{240}$  both display slower kinetics, completing the reaction in  $\approx 25$  min. In comparison, NG gels display a much slower rate, and the full conversion of 4-nitrophenol takes  $\approx 80$  min. Similar results were obtained with gels containing AgNPs (**Figure S6.11**). As Figure 6.5a shows, an induction period ( $\approx 10$  min) in which no reaction takes place was observed for NG gels. Several studies have attributed this feature to a substrate-caused surface restructuring required to render the NPs active.<sup>[81, 115a]</sup> Due to mass transfer limitations, the substrate adsorption rate to the AuNPs surface is much slower in NG gels, as compared to porous  $G_0$ ,  $G_{60}$  and  $G_{240}$  gels.

When AuNPs are immobilized in micro-carriers and  $\text{NaBH}_4$  is in excess compared to 4-nitrophenol, the kinetics can be treated as a pseudo-first-order reaction.<sup>[22c, 67, 81, 115a]</sup> In our case, a nearly linear correlation between  $\ln(C_t/C_0)$  ( $C_t$  is the concentration of 4-nitrophenol at time  $t$  and  $C_0$  at  $t = 0$ ) and time  $t$  was observed for porous gels (Figure 6.5a). In comparison, NG gels deviate from linearity since  $k_{app}$  gradually increases with time, but remains on average much lower compared to porous gels. This deviation is most probably caused by the diffusion-limited mass transfer in the bulk of the material and to the AuNPs surface. **Figure 6.5b** shows the apparent rate constant  $k_{app}$  as a function of the average pore diameter, compared to NG gels.  $k_{app}$  is strongly dependant on gel microstructure and pore size. Porous gels  $G_{60}$  display the fastest reaction rate ( $= 0.29 \text{ min}^{-1}$ ), which decreases for  $G_0$  and  $G_{240}$  to  $0.12 \text{ min}^{-1}$ . In comparison,  $k_{app}$  for NG gels is much lower ( $= 0.03 \text{ min}^{-1}$ ) – this is an order of magnitude inferior to  $G_{60}$ . Since the concentration of AuNPs based on the hydrated gel volume is relatively comparable between the various materials, the presence of an open and interconnected macroporous structure significantly enhances the reaction kinetics and confirms the importance of microstructure control when designing such materials. Fully interconnected pores allow efficient mass transfer within the gels,<sup>[15, 114]</sup> and decreases the diffusion path to the NPs reactive sites, as compared to NG gels. Also, as **Figure 6.5a-b** demonstrates, the catalytic activity of macroporous hydrogels strongly depends on pore size – allowing tuning of the reaction rate.  $G_{240}$  gels, with an average gel domain size  $d_{gel} = 280 \pm 65 \text{ }\mu\text{m}$  (Table S6.3) possess a relatively long diffusion path in the gel phase for the reactants to reach the catalytic sites – consequently, slower kinetics are observed. In comparison,  $G_0$  gels, with  $d_{gel} = 31 \pm 15 \text{ }\mu\text{m}$ , possess a short diffusion path, but also a very fine and tortuous macroporous structure,

which slows mass transfer (as demonstrated in previous publications) and the reaction rate.<sup>[15, 114]</sup> G<sub>60</sub> gels represent an optimum, combining relatively short diffusion path ( $d_{gel} = 135 \pm 5 \mu\text{m}$ ) with less tortuosity.

Dividing  $k_{app}$  by the AuNPs total surface per unit volume allows comparison with other systems reported in the literature ( $k'_{app}$  in **Table 6.1**). G<sub>60</sub> gels show relatively close reaction kinetics compared to certain micro/nanometer size particulate carrier systems. This is interesting since the distribution in solution of micro-carrier based systems is typically more homogeneous compared to monolith materials. This illustrates that our macroporous gel-based materials enhance mass transport, with the additional advantage of simple recovery and reuse. However, a similar comparison with other gel monolith-based systems was difficult to realize due to incomplete or partial information in the literature. Note finally that we observed catalytic deactivation when reusing the materials after a certain number of days or weeks, which we suspect is due to the strong adsorption of aminophenols onto the AuNPs surface after reaction completion, as reported recently.<sup>[115b]</sup>

Since PNIPAAm possesses a lower critical solution temperature (LCST) at  $\approx 33 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , the catalytic activity of G<sub>60</sub> gels was monitored at 20, 33 and 50  $^{\circ}\text{C}$ . **Figure 6.5c** shows the relative concentration of 4-nitrophenol as a function of time and temperature. At 20  $^{\circ}\text{C}$ , below the LCST, the network is swollen and the NPs are fully accessible for catalytic reduction, resulting in the fastest reaction rate ( $k_{app} = 0.29 \text{ min}^{-1}$ ). At 33  $^{\circ}\text{C}$ , just above the LCST, the reaction rate decreases significantly ( $k_{app} = 0.008 \text{ min}^{-1}$ ) due to the collapse of the gel network that limits mass transfer. Further rise in temperature overcompensates the diffusion barrier and accelerates the reaction rate ( $k_{app} = 0.06 \text{ min}^{-1}$ ) – such a trend was also observed for other gel-based catalytic systems.<sup>[9, 22c]</sup>



**Figure 6.5** : a) Catalytic reduction of 4-nitrophenol at 20 °C as a function of time and average pore diameter, as compared to non-porous gels NG (each data point for G<sub>0</sub> and G<sub>240</sub> corresponds to the average of 4 samples. Data point for G<sub>60</sub> and NG gels correspond to the average of 6 and 3 samples, respectively. See standard deviations in SI, **Figure S6.12**); b) evolution of  $k_{app}$  at 20 °C, as a function of the average pore diameter, as compared to non-porous gels. The dashed line is a guide for the eye.  $k_{app}$  was calculated from the linear fittings, considering only the nearly linear part for NG gels; c) reduction of 4-nitrophenol with G<sub>60</sub> gels, as a function of time and temperature, including the linear fittings. Note : a) and c) illustrate  $\ln(C_t/C_0)$  vs  $t$  to better evaluate if the reaction is pseudo-first-order.

**Table 6.1 : Reduction of 4-nitrophenol with AuNPs immobilized in different carrier systems.**

<i>System</i>	<i>d (nm)<sup>a</sup></i>	<i>k' <sub>app</sub> (s<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.L)<sup>b</sup></i>	<i>Ref.</i>
G <sub>60</sub>	1.5 (± 0.5)	2.6 x 10 <sup>-4</sup>	This work
G <sub>0</sub>	1.5 (± 0.5)	5.3 x 10 <sup>-5</sup>	This work
G <sub>240</sub>	1.5 (± 0.5)	8.5 x 10 <sup>-5</sup>	This work
NG	1.5 (± 0.5)	1.6 x 10 <sup>-5</sup>	This work
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -polymer microgel-AuNPs	18	1.9 x 10 <sup>-2 c</sup>	[57a]
Dumbbell-like-Au-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs	5	1.6 x 10 <sup>-3 c</sup>	[115b]
Polymer micelles-AuNPs	3.3	3.7 x 10 <sup>-3 c</sup>	[22c]
Polymer brush-AuNPs	4.2	4.9 x 10 <sup>-4 c</sup>	[120]
Yolk-shell-AuNPs	15 (± 3)	4 x 10 <sup>-2</sup>	[9b]
Polyelectrolyte brush AuNPs	2.2	1.8 x 10 <sup>-1</sup>	[81]

<sup>a</sup>Corresponds to the average AuNPs diameter; <sup>b</sup> is the apparent rate constant; <sup>c</sup> are values calculated from the presented data in the cited reference.

## 6.4 Conclusion

In summary, this article demonstrates how melt-processed cocontinuous polymer blends, with tunable morphological features, can be used to prepare tailored macroporous gel nanocomposites displaying enhanced and tunable catalytic activity. By controlling pore and gel domain sizes, tortuosity, and interconnectivity, an optimum apparent reaction rate is obtained which is more than an order of magnitude superior to non-porous gel materials. This method constitutes an interesting technological platform for the development of functional macroporous gels for a variety of applications, since broad arrays of polymer blends, gels and nanoparticles chemistries can be used.

## ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC Discovery Grant), Jean-Philippe Masse from the *Centre for characterization and microscopy of materials* (CM)<sup>2</sup> at Polytechnique Montréal for the TEM observations, Dr. Benoît Liberelle for fruitful discussions and technical support, Mario Araya-Marchena, Dr. Davood Bagheri, Jonathan Lavoie and Matthieu Gauthier for their help with the glove box experiments.

## SUPPORTING INFORMATION ARTICLE 2 : Tailored Macroporous Hydrogels With Nanoparticles Display Enhanced And Tunable Catalytic Activity

Auteurs : Teodora Gancheva and Nick Virgilio

Article publié dans la revue *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10, 21073–21078

Réimprimé avec la permission d'ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10 (25), pp 21073–21078.

Copyright (2018) American Chemical Society.

**Table S6.2 : Microstructural parameters of porous PCL molds as a function of quiescent annealing time ( $t_{anneal}$ ).<sup>[114]</sup>**

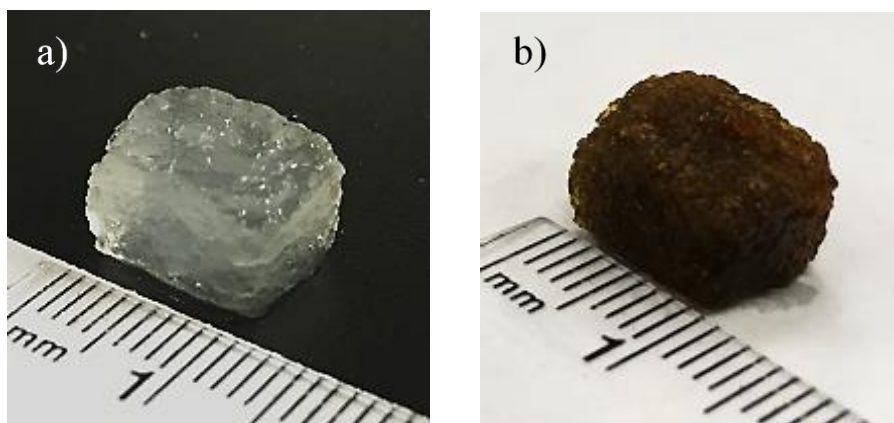
Annealing time (min)	EPDM continuity (%)	$\Phi_{pores}$ (%)	$\Phi_{PCL}$ (%)	Specific surface area $S$ (cm <sup>-1</sup> )	Average pore diameter $d_{pores}$ (μm)	Average PCL domain diameter $d_{PCL}$ (μm)
0	102 (± 1)	54 (± 4)	46 (± 4)	1180 (± 145)	19 (± 2)	16 (± 2)
60	102 (± 1)	51 (± 2)	49 (± 2)	187 (± 7)	109 (± 4)	105 (± 4)
240	104 (± 1)	51 (± 5)	49 (± 5)	65 (± 1)	310 (± 4)	298 (± 4)



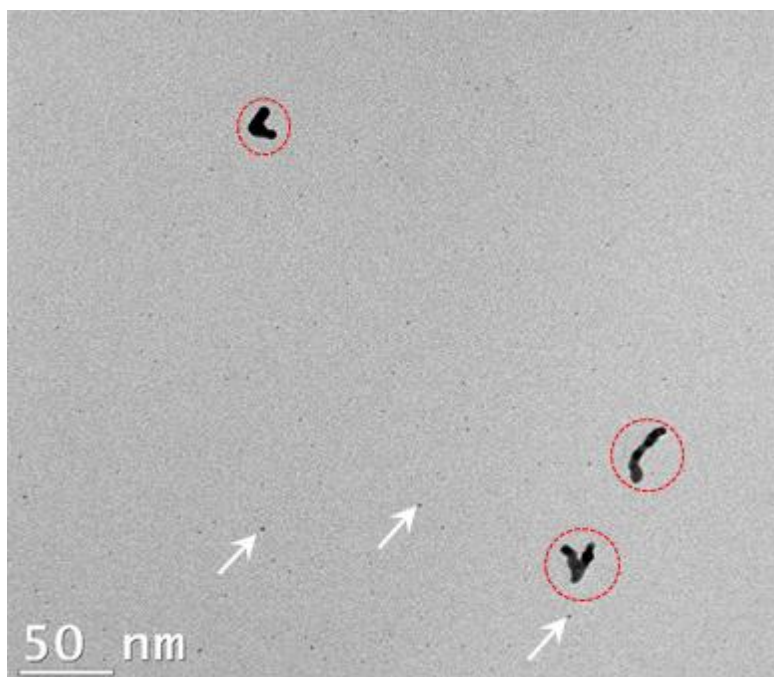
**Table S6.3 : Porosity parameters of porous PNIPAAm gels as a function of polymer blend quiescent annealing time ( $t_{anneal}$ ).<sup>[114]</sup>**

<b>Annealing time (min)</b>	<b><math>\Phi_{pores}</math> (%)</b>	<b><math>\Phi_{gel}</math> (%)</b>	<b>Specific surface area <math>S</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Average pore diameter <math>d_{pores}</math> (μm)</b>	<b>Average gel domain diameter <math>d_{gel}</math> (μm)</b>
0	40 (± 2)	60 (± 2)	850 (± 180)	23 (± 9) <sup>a</sup>	31 (± 15)
60	42 (± 1)	58 (± 1)	169 (± 7)	101 (± 6) <sup>a</sup>	135 (± 5)
240	49 (± 4)	51 (± 4)	77 (± 10)	262 (± 34)	280 (± 65)

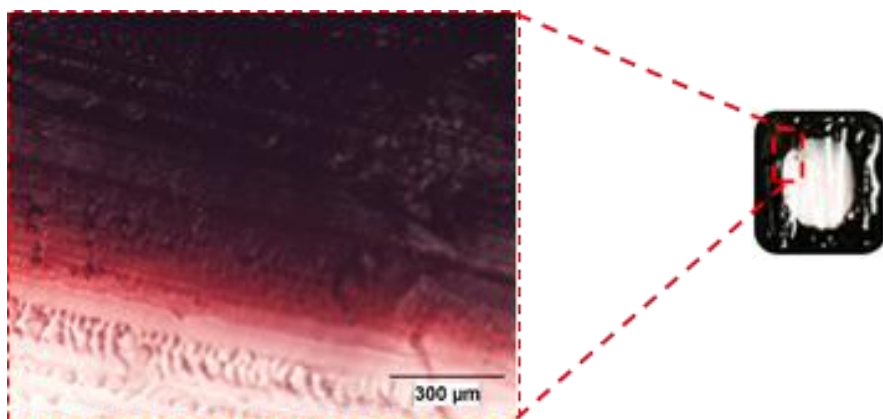
<sup>a</sup> Value estimated with a digitizing table, 12-15 measurements per image (6-7 μCT images).



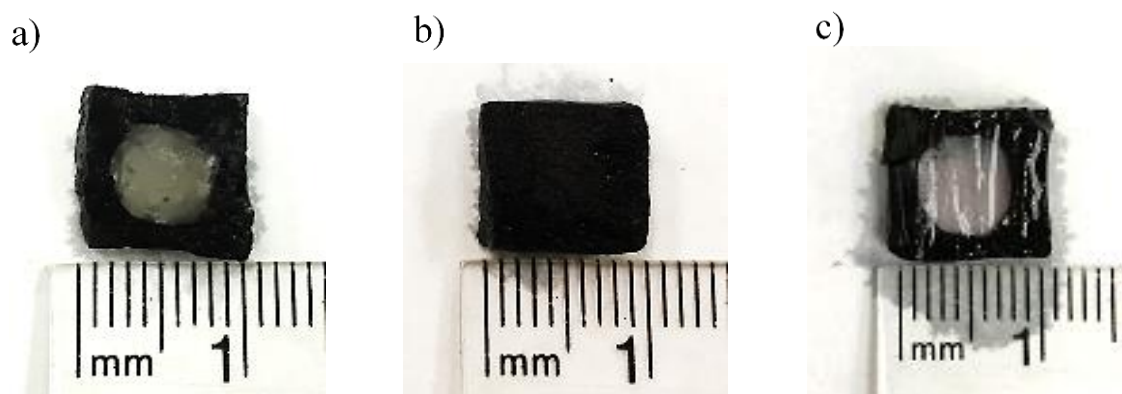
**Figure S6.6 :** *In situ* synthesis of AgNPs into porous PNIPAAm hydrogels prepared from a polymer blend annealed during 240 min ( $G_{240}$ ) : a) PNIPAAm hydrogel loaded with  $Ag^{3+}$  ions and b) nanocomposite PNIPAAm gel embedded with AgNPs.



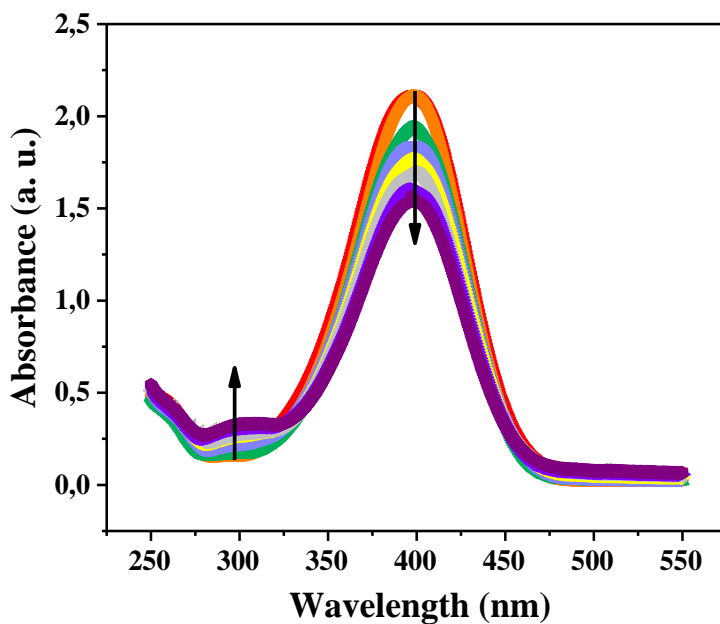
**Figure S6.7** : TEM micrograph showing well-dispersed AuNPs with an average diameter  $\approx 1.5$  nm (see examples pointed with white arrows), and agglomerated AuNPs (circled in red, for  $G_0$  gels).



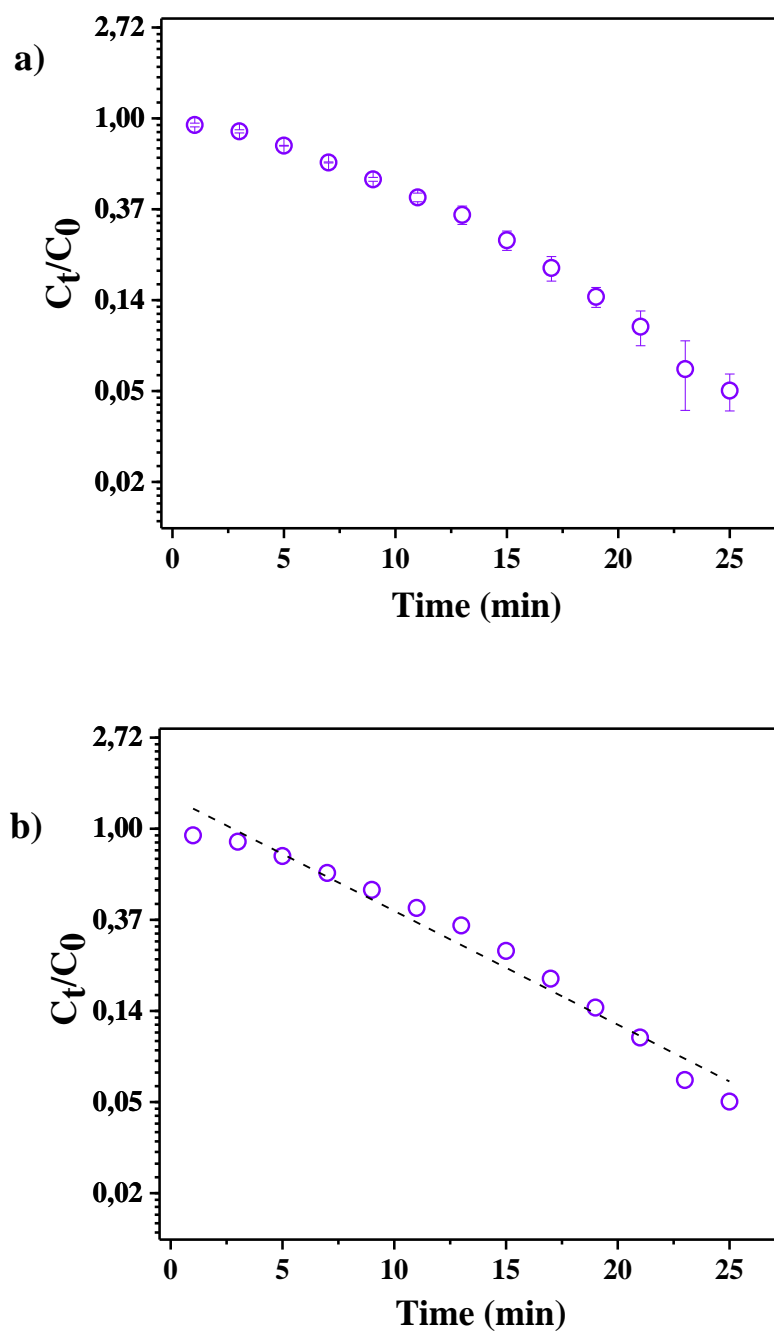
**Figure S6.8** : Optical micrograph showing the spatial color distribution (within a non-porous gel with AuNPs) caused by AuNPs plasmon absorption.



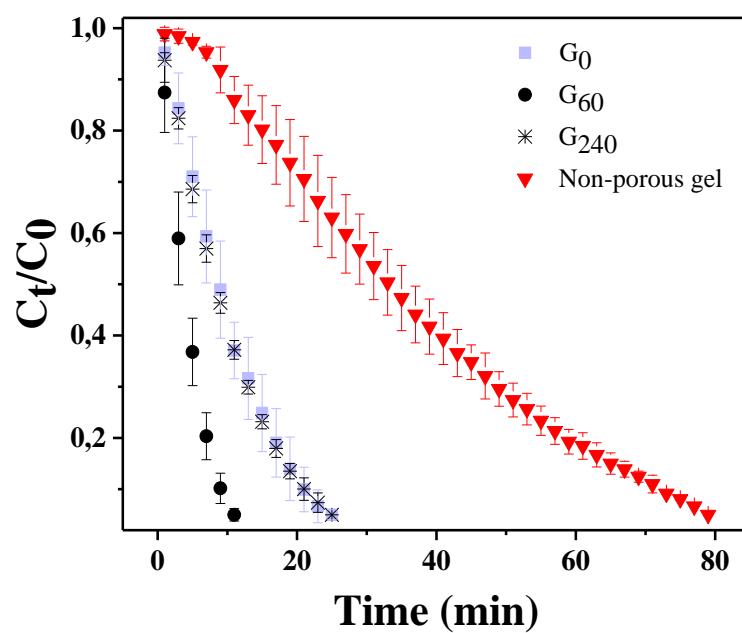
**Figure S6.9** : Cross-sections showing AuNPs distribution into porous PNIPAAm hydrogels as a function of initial polymer blend annealing time, as compared to non-porous gels : a) 0 min (un-annealed blend); b) 60 min, c) non-porous gel.



**Figure S6.10** : Reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at 20 °C in the presence of a nanocomposite PNIPAAm/AuNPs gel (illustrated for a non-porous gel). During the reaction, the peak of 4-nitrophenol at 400 nm decreases and a new peak at 290 nm appears, due to the formation of 4-aminophenol. The ratio of the absorbance at time  $t$  to the absorbance at  $t = 0$  ( $A_t/A_0$ ) corresponds to the concentration ratio ( $C_t/C_0$ ).



**Figure S6.11** : Relative concentration of 4-nitrophenol at 20 °C as a function of time, using porous PNIPAAm gels embedded with AgNPs : a) including standard deviations and b) linear fit ( $R^2=0.97$ ). Data reported for porous PNIPAAm hydrogels prepared from polymer blends annealed during 240 min ( $G_{240}$ ,  $t_{anneal} = 240$  min),  $k_{app} = 0.12 \text{ min}^{-1}$ .



**Figure S6.12** : 4-nitrophenol relative concentration, at 20 °C, as a function of time and average pore diameter, as compared to non-porous gels.



## CHAPITRE 7 ARTICLE 3 : TAILORED MACROPOROUS HYDROGEL-NANOPARTICLE NANOCOMPOSITES FOR MONOLITHIC FLOW-THROUGH CATALYTIC REACTORS

Auteurs : Teodora Gancheva and Nick Virgilio

Article soumis dans la revue *Reaction Chemistry & Engineering*.

**ABSTRACT** : In this work, we demonstrate that macroporous poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) hydrogel monoliths with precisely controlled microstructures and comprising gold (Au), palladium (Pd) or silver (Ag) nanoparticles, display significant and tunable catalytic activity under continuous flow-through conditions. The catalytic activity – *i.e.* the reaction rate and the pressure drop strongly depend on the monoliths' microstructure and porosity features : monoliths with an average pore size comprised in-between ~ 20 to 100  $\mu\text{m}$  display ~ 30% higher catalytic activity, as compared to monoliths with larger pore diameter (~ 300  $\mu\text{m}$ ). At the same time, larger pores dramatically reduce the pressure drop as the flow rate increases. These nanocomposite hydrogel monoliths are prepared by using porous polymer templates obtained from melt-processed cocontinuous polymer blends. The fabrication process is compatible with various polymer, gel and nanoparticle chemistries, and allows the preparation of materials of various sizes and shapes.

### 7.1 Introduction

Over the last 20 years, noble metal nanoparticles (NPs) have attracted much attention when used as heterogenous catalysts,<sup>[54a, 54b, 112, 121]</sup> while macroporous hydrogels have been recognized as promising NPs carriers ensuring their stable immobilization and simple recovery and reuse.<sup>[70, 122]</sup> The water-based structure of macroporous hydrogels allows easy catalyst access, and nanoparticles can be synthesized *in situ* using simples and well-established protocols.<sup>[6, 67, 123]</sup>

Fully interconnected macropores embedded in hydrogels allow the convective flow of reactants (and products) to (and from) NPs catalytic active sites, which significantly increases the reaction rate.<sup>[122]</sup> The rational combination of hydrogels with controlled chemical composition and porosity features, with catalytic nanoparticles displaying various nanocrystal shapes and compositions, and/or biocatalysts,<sup>[76, 124]</sup> represent a significant opportunity for the design and synthesis of advanced functional materials applicable to flow-through catalytic processes.

The growing interest for continuous-mode reactors is related to their significant advantages compared to batchwise systems, including automation, continuous productivity, green reaction profile and safety.<sup>[125]</sup> Among the various types of flow-through reactors,<sup>[125a, 126]</sup> porous monoliths are particularly attractive since they ensure significant mass and heat transfers, relatively low pressure drop, and contact efficiency.<sup>[125b, 127]</sup> However, the performance of these materials is highly dependent on microstructural and porosity characteristics.<sup>[125b, 127]</sup>

Recently, Kudaibergenov and co-workers outlined for the first time the idea of employing porous nanocomposite hydrogels as monolithic flow-through catalysts.<sup>[11, 84, 128]</sup> Cryogel monoliths loaded with gold (Au) or palladium (Pd) nanoparticles were immobilized inside a glass tube connected to a continuously operating peristaltic pump. The complete conversion of the initial reactant solution was observed after a number of passes through the microreactor.<sup>[11, 84]</sup> However, correlations between microstructure characteristics, reaction kinetics and experimental flow parameters still require to be established. Controlling the porosity parameters is a key step for the design of highly efficient flow-through monoliths. However, controlling the microstructure and porosity of hydrogel materials, such as pore interconnectivity, surface area and average domain size, remains a significant technical challenge, which probably explains the absence of such correlations.

In the present work, macroporous hydrogels with precisely controlled average pore size, specific surface area, pore volume fraction and interconnectivity are employed as monolithic flow-through catalytic microreactors. We use a model system based on stimuli-sensitive poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) hydrogels embedded with Au, silver (Ag) or palladium NPs, which efficiently catalyze the reduction of *p*-Nitrophenol to *p*-Aminophenol.<sup>[81, 115b, 129]</sup>

## 7.2 Experimental section

### 7.2.1 Materials

Ethylene propylene diene monomer (EPDM, Keltan 2070p) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL, Capa<sup>TM</sup> 6500) were purveyed by Lanxess and Perstorp respectively in granular form. *N*-isopropylacrylamide (NIPAam, 99% purity), gold (III) chloride trihydrate (HAuCl<sub>4</sub>.3H<sub>2</sub>O, >99.9% purity), *N,N'*-methylenebis(acrylamide) (MBA, >98% purity), ammonium persulfate (APS, >98% purity), *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED, 99% purity), palladium (II) acetate (>99.9 % purity), sodium borohydride (>99% purity), 2-iodotoluene (99% purity), silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>, 99% purity) and *p*-Nitrophenol (>99% purity) were provided from Sigma-Aldrich. EpoFix resin was obtained from Struers. All products were used as received.

### 7.2.2 PCL molds preparation

#### 7.2.2.1 Polymer blend melt processing

EPDM and PCL polymers (50/50 vol%, based on the densities at 180 °C) were melt-blended in a Plasti-Corder Digi-System internal mixer (C.W. Brabender Instrument Inc.) at 180 °C and 50 rpm for 7 min under a nitrogen flow. After mixing, the samples were quenched in cold water to freeze-in the morphology and subsequently annealed under quiescent conditions at 180 °C for  $t_{anneal}$  = 60 or 240 min using a hot press (model 3912 from Carver Inc.).

#### 7.2.2.2 Polymer molds preparation and phase continuity measurments

The EPDM/PCL blends were trimmed into ~ 1 cm<sup>3</sup> cubes and placed in cyclohexane for ~ 14 days (the cyclohexane was changed daily) to selectively dissolve the EPDM polymer phase. Subsequently, the continuity of the EPDM phase in the blends was evaluated by gravimetry, using **Equation 1** :

$$\text{EPDM continuity in the blend (\%)} = \frac{m_{s,ini} - m_{s,fin}}{m_{s,ini}} \times \frac{m_{blend}}{m_{EPDM \text{ in blend}}} \times 100 \quad (1)$$

where  $m_{s,ini}$  is the mass of the sample before extraction,  $m_{s,fin}$  is the mass of the sample after extraction,  $m_{blend}$  is the mass of the original EPDM/PCL blend, and  $m_{EPDM \text{ in } blend}$  is the mass of EPDM in the original EPDM/PCL blend.

### 7.2.3 Porous hydrogels preparation and nanoparticles synthesis

PNIPAAm hydrogels were prepared in three steps. First, 0.8 mol.l<sup>-1</sup> NIPAAm, 0.026 mol.l<sup>-1</sup> MBA and 0.008 mol.l<sup>-1</sup> APS were dissolved in 10 ml of cold distilled water. Then, the reactant solution was degassed with nitrogen for 15 min and 75  $\mu$ l of TEMED were added. Finally, the mixture was injected into the porous PCL templates using an in-house system applying pressurized air-vacuum cycles. *In situ* polymerization was carried out at 10 °C for 48 h.

Porous PNIPAAm hydrogels were obtained by selectively dissolving the PCL templates in toluene for ~ 14 days (the toluene was changed daily). The obtained hydrogels were rinsed with methanol and distilled water, and stored in distilled water at 20 °C using a thermostatic bath. Non-porous PNIPAAm hydrogels were prepared by pouring the monomer mixture into 1 cm<sup>3</sup> silicone molds covered by ~ 1 ml of mineral oil.

Prior to nanoparticles synthesis, porous and non-porous PNIPAAm hydrogels (equilibrated at 20 °C) were trimmed into ~ 0.32 cm<sup>3</sup> cylinders ( $d = 0.82$  cm,  $h = \sim 0.6$  cm). The samples were then individually placed into vials containing 4 ml of a 5 mM metal complex solution (HAuCl<sub>4</sub> or AgNO<sub>3</sub> dissolved in water, or Pd(OAc)<sub>2</sub> dissolved in acetone) at 22 °C for 15 h. Subsequently, the hydrogels were blotted to eliminate the excess of metal solution, and they were individually placed into vials containing 4 ml of a cold (~ 5 °C) and freshly prepared 50 mM NaBH<sub>4</sub> aqueous solution for 30 min. The nanocomposite hydrogels were washed with Milli-Q water for 5-6 days, and stored in Milli-Q water at 20 °C using a thermostatic bath to maintain a constant temperature. The reactant solutions were prepared with Milli-Q water, 18.2 M $\Omega$ .cm.

## 7.2.4 Materials morphology characterization and analysis

### 7.2.4.1 Polymer molds

After melt-processing and quiescent annealing, 4 samples of each condition ( $t_{anneal} = 0, 60$  or 240 min) were cryomicrotomed using a Leica RM2165 instrument. Once the EPDM phase extraction was completed, the obtained porous PCL samples were dried under vacuum and were coated with a gold–palladium layer by plasma sputtering (Polaron SC502 Sputter Coater, 18 mA and 0.04 mbar,  $2 \times 15$  s, 10 nm Au–Pd film). Subsequently, the porous molds microstructure was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL JSM-7600TFE field operated at 2 keV and  $2.6 \times 10^{-11}$  A.

The blends microstructural characteristics were quantified by image analysis. First, 6-10 micrographs were binarized using a digitizing table from Wacom and SigmaScan V.5 software, and then, the interfacial perimeter  $P$  was obtained after calibration (see image treatment steps presented in a previous publication).<sup>[114]</sup> Using ImageJ software, the volume fraction of the pores (or PCL phase) was determined by dividing the number of corresponding pixels by the total number of image pixels. The interfacial area  $S$  was calculated using **Equation 2** :<sup>[107]</sup>

$$S = \frac{P}{A} \quad (2)$$

where  $A$  is the total area of the analyzed image.

The average pore size (or average PCL domain size) was calculated using **Equation 3** :<sup>[108]</sup>

$$d_{pores(PCL)} = \frac{4\phi_{pores(PCL)}}{S} \quad (3)$$

where  $\phi_{pores(PCL)}$  is the volume fraction of the pores (or PCL phase).

### 7.2.4.2 Porous hydrogels

Porous PNIPAAm hydrogels were placed into vials containing a 30% solution of 2-iodotoluene (a radiocontrast agent) in toluene for 2 days. Then, the hydrogels microstructure was observed by X-ray microtomography using a Skyscan 1172 instrument from Brüker with the following parameters : 57 keV (source voltage), 173  $\mu$ A (source current), 11.56  $\mu$ m (image pixel size), 16 bits (depth) and 590 ms exposure time. Reconstructions of 2-D and 3-D images were performed with the CTAn and CTvol softwares, respectively.

The hydrogels microstructural parameters were determined with ImageJ software, following the procedure described in section 7.2.4.1 and using  $\mu$ tomography images (see image treatment steps presented in a previous publication).<sup>[114]</sup>

## 7.2.5 Nanoparticles characterization

### 7.2.5.1 Transmission electron microscopy (TEM)

Once AuNPs synthesis was completed, two nanocomposite hydrogels (G<sub>60</sub>,  $\sim 1$  cm<sup>3</sup> cubes) were abundantly washed with Milli-Q water and placed into vials with Milli-Q water (18.2 M $\Omega$ .cm) for 12 h at 20 °C. Then, the gels were cut in smaller pieces and the samples obtained close to the surface were dried in an oven at 55 °C for 3 h. Subsequently, the dried composite gels were immersed in epoxy resin for 20 h at  $\sim 22$  °C. Prior to microscope observations, the samples were microtomed at room temperature with a Leica UC7 instrument.

For AgNPs observations, once the synthesis was completed, two nanocomposite gels (G<sub>240</sub>,  $\sim 0.32$  cm<sup>3</sup> cylinders) were abundantly washed with Milli-Q water and stored in Milli-Q water for 3 days. Then, the samples were individually placed into vials containing 10 ml of Milli-Q water and they were squashed using an ultrasonic homogenizer (Cole-Parmer, model CP505) at an amplitude of 50% for 1 h. Subsequently, one drop of the solution was placed onto a carbon grid and dried under ambient conditions.

Transmission electron microscopy observations were performed with a JEOL JEM-2100F field emission electron microscope operated at 200 kV.

### 7.2.5.2 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analyses were realized with a Q-500 instrument from TA Instruments. First, porous nanocomposite hydrogels (G<sub>60</sub> and G<sub>240</sub>, ~ 0.32 cm<sup>3</sup> cylinders) were dried in an oven under vacuum at 85 °C for 3 days. Then, between 9-14 mg of each dried nanocomposite gel were heated to 800 °C under a constant nitrogen flow (60.0 ml.min<sup>-1</sup>) at a heating rate of 10 °C.min<sup>-1</sup>. Between 3-10 samples were analyzed for each gel type. The same procedure was followed to evaluate the residual quantity of hydrogel without NPs.

### 7.2.6 Catalytic reduction

PNIPAAm nanocomposite gels trimmed into ~ 0.32 cm<sup>3</sup> cylinders and equilibrated at 20 °C (section 7.2.3) were individually placed into chemical-resistant barbed tubes (internal diameter  $d$  = 0.8 cm) and equilibrated at 10 °C (to ensure hydrogel swelling inside the tube) for 24 h. Subsequently, the monoliths-charged tubes were fixed to a reactor system equipped with a syringe pump (Cole-Parmer, model 200, syringe volume = 140 ml) and a manometer. For each cycle, the syringe was filled with 60 ml of a 0.3 mM *p*-Nitrophenol aqueous solution and 60 ml of a 50 mM NaBH<sub>4</sub> aqueous solution (freshly prepared). The liquid flow rate was regulated by the syringe pump. The solution passing through the monolith was collected during 5 min into a new vial. For each flow rate value, the reactant solution was initially flowed through the monoliths during ~ 15 min without taking measurements. At flow rates of 20 and 120 ml.h<sup>-1</sup>, data points correspond to the average of 12 measurements taken at 5 min intervals. At flow rate of 80, 200 and 250 ml.h<sup>-1</sup>, data points correspond to the average of 3 measurements taken at 5 min intervals.

Spectra were obtained with a SFM-400 spectrometer from BioLogic and were recorded over 250 - 550 nm using a 1 cm path-length quartz cuvette.

## 7.3 Results and Discussion

### 7.3.1 Porous PNIPAAm hydrogels preparation and characterization

Porous poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) hydrogels were prepared by using porous poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) molds, based on a method reported in previous publications and illustrated in **Figure S7.5**.<sup>[15, 114, 116, 122]</sup> The PCL molds (trimmed into  $\sim 1 \text{ cm}^3$  cubes, **Figure 7.1a, b**) were obtained by selectively dissolving the ethylene propylene diene monomer (EPDM) phase with cyclohexane, in melt-processed and quiescently annealed cocontinuous polymer blends of EPDM and PCL (50/50 vol%). The gelling solution containing the necessary reagents was subsequently injected within the molds and gelled *in situ*. The selective extraction of the PCL templates with toluene yielded PNIPAAm hydrogels with interconnected pore networks and nearly identical macroscopic dimensions to the molds (**Figure 7.1c, d**).

**Figure 7.1b** shows the morphology of a PCL template prepared by using an EPDM/PCL blend quiescently annealed during 240 min to allow microstructure coarsening.<sup>[51a, 52, 53b, 106]</sup> As demonstrated and measured by gravimetric analysis, both polymer phases are fully interconnected ( $\sim 100\%$  cocontinuous), and this cocontinuity is preserved as the annealing time increases (**Table S7.2**).<sup>[51a, 52-53, 106, 114]</sup> Coarsening is the key process in controlling the blends microstructural characteristics and subsequently the porosity parameters of the gels.<sup>[15, 114, 116]</sup> The process is driven by the EPDM/PCL interfacial tension and is slowed by viscosity.<sup>[51-52, 130]</sup> For the PCL molds, as the annealing time  $t_{\text{anneal}}$  increases, the average pore diameter  $d_{\text{pores}}$  increases from  $19 \pm 2 \text{ }\mu\text{m}$  ( $t_{\text{anneal}} = 0 \text{ min}$ , unannealed blend), to  $109 \pm 4 \text{ }\mu\text{m}$  ( $t_{\text{anneal}} = 60 \text{ min}$ ) and  $310 \pm 4 \text{ }\mu\text{m}$  ( $t_{\text{anneal}} = 240 \text{ min}$ ), while the specific surface area  $S$  decreases from  $1180 \pm 145 \text{ cm}^{-1}$  ( $t_{\text{anneal}} = 0 \text{ min}$ ), to  $187 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$  ( $t_{\text{anneal}} = 60 \text{ min}$ ) and  $65 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$  ( $t_{\text{anneal}} = 240 \text{ min}$ ) (detailed morphology characteristics are presented in Table S7.2).

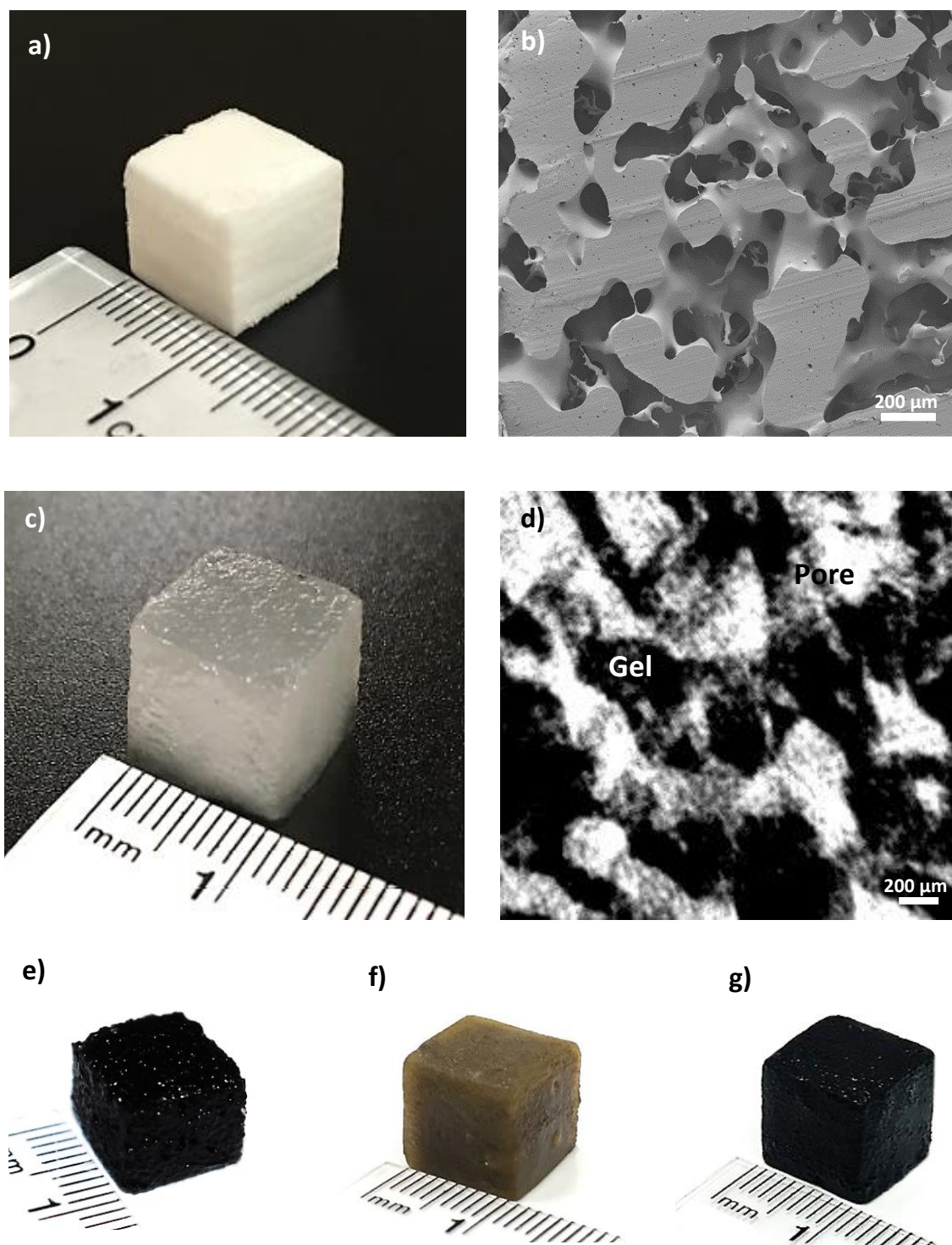
Porous PNIPAAm hydrogels retain the molds microstructural features, as revealed by X-ray  $\mu$ tomography (**Figure 7.1d**) – the gel phase and pores are fully interconnected through the whole sample volume.<sup>[114]</sup> The average pore diameter  $d_{\text{pores}}$  in the hydrogels increases from  $23 \pm 9 \text{ }\mu\text{m}$  ( $t_{\text{anneal}} = 0 \text{ min}$ ), to  $101 \pm 6 \text{ }\mu\text{m}$  ( $t_{\text{anneal}} = 60 \text{ min}$ ) and  $262 \pm 34 \text{ }\mu\text{m}$  ( $t_{\text{anneal}} = 240 \text{ min}$ ), and the specific surface area  $S$  decreases from  $850 \pm 180 \text{ cm}^{-1}$  ( $t_{\text{anneal}} = 0 \text{ min}$ ), to  $169 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$  ( $t_{\text{anneal}} = 60 \text{ min}$ )



and  $77 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  ( $t_{\text{anneal}} = 240 \text{ min}$ ) (**Table S7.3**) – these values are comparable with the PCL templates.

The fabrication process can be adapted for various gel chemistries and polymer blends, and allows precise control over the microstructural parameters.<sup>[15, 51a, 106, 116, 130-131]</sup> Furthermore, complex 3D shapes and various hydrogel sizes can be obtained using this method.<sup>[15]</sup>

Herein, porous hydrogels are designated as  $G_{0(\text{NPs})}$ ,  $G_{60(\text{NPs})}$  and  $G_{240(\text{NPs})}$ , where the number denotes the annealing time of the polymer blend and the letters in parenthesis correspond to the type of NPs synthesized within the hydrogel phase (§7.3.2). NG designates bulk non-porous gels.



**Figure 7.1** : Porous nanocomposite hydrogels prepared with polymer molds : a) porous PCL mold ( $t_{\text{anneal}} = 60$  min); b) morphology of porous PCL material ( $t_{\text{anneal}} = 240$  min); c) resulting porous

PNIPAAm hydrogel (prepared by using a polymer blend annealed during  $t_{anneal} = 60$  min); d) morphology of porous PNIPAAm gel (pores in white, gel phase in black. Initial blend annealed during 240 min); e) gel with AuNPs (illustrated for a  $G_{240}$  gel), f) gel with AgNPs (illustrated for a  $G_{60}$  gel); g) gel with PdNPs (illustrated for a  $G_{60}$  gel).

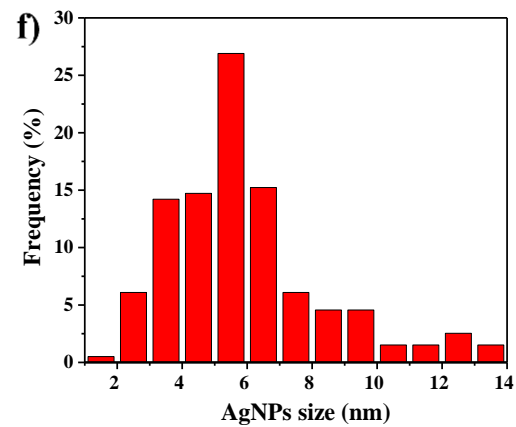
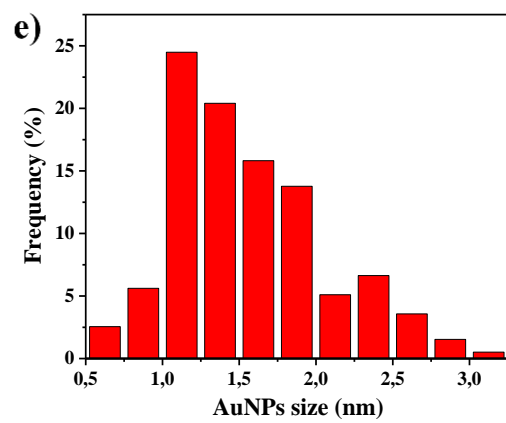
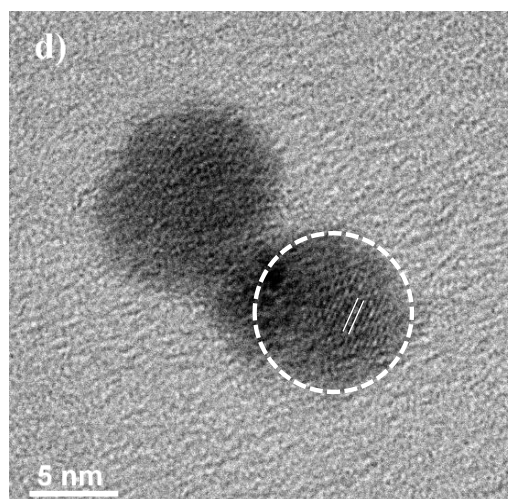
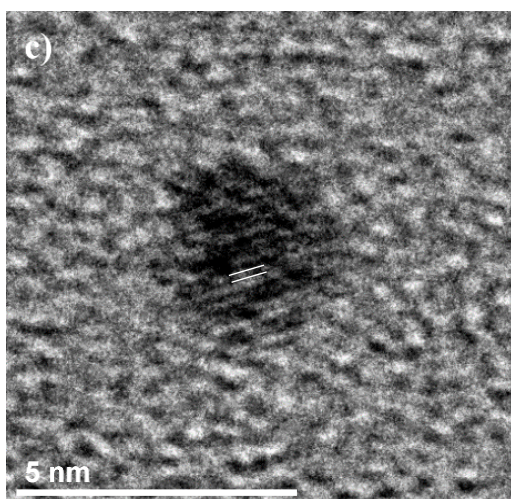
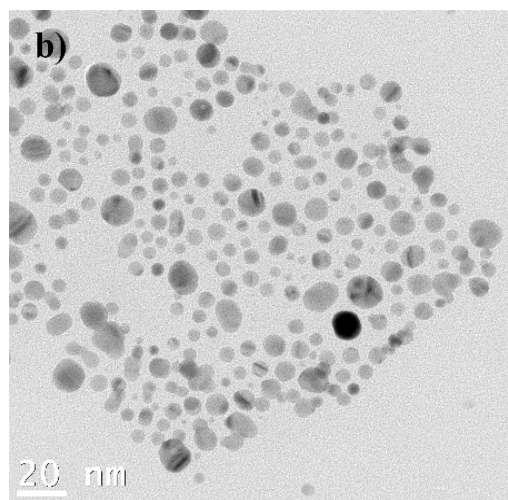
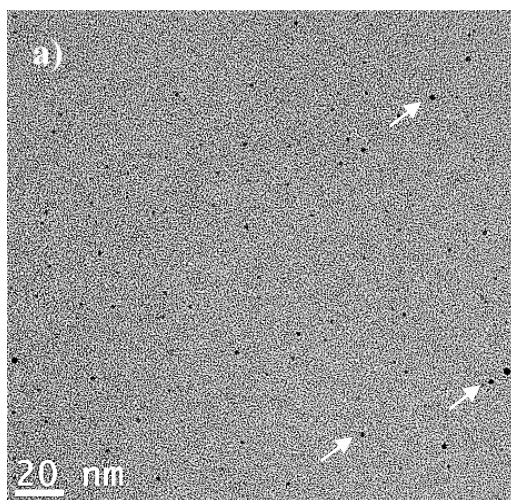
### 7.3.2 Noble metal nanoparticles embedded into PNIPAAm hydrogels

Macroporous PNIPAAm hydrogels were loaded with gold, silver or palladium nanoparticles using a well-established *in situ* synthesis method.<sup>[6]</sup> First, the hydrogels were plunged in a 5 mM metal salt solution ( $\text{HAuCl}_4$  or  $\text{AgNO}_3$  dissolved in water, or  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  dissolved in acetone) for 15 h. During this stage, the metalate ions were sequestered from the precursor solution by the amino groups in the gel matrix.<sup>[132]</sup> Subsequently, the materials were immersed in a 50 mM solution of  $\text{NaBH}_4$  (a reducing agent) for 30 min. The porous gels immediately darkened, indicating the formation of NPs (**Figure 7.1e-g**).<sup>[122-123, 133]</sup>

Nanoparticles distribution, size and morphology were evaluated by transmission electron microscopy (TEM). As **Figure 7.2a-b** shows, Au and AgNPs are mostly spherical-shaped and well-dispersed. High-resolution TEM images on single Au and AgNPs (**Figure 7.2c-d**) reveal the presence of [111] planes in the cubic crystalline structure with an interplanar spacing of 2.36 Å.<sup>[115b, 134]</sup>

Image analysis was employed to evaluate NPs average size and distribution. As **Figure 7.2e-f** demonstrates, Au and AgNPs with an average diameter of  $1.6 \pm 0.5$  nm and  $5.9 \pm 2.4$  nm respectively, possess narrow size distributions. Note that gold NPs aggregates are also present (much less frequently) in the hydrogels, causing their dark color.<sup>[122]</sup> PdNPs observations are currently hindered by technical issues.

The amount of NPs within the porous hydrogels was evaluated by thermogravimetric analysis (TGA). The percentage of NPs within  $G_{240\text{Au}}$ ,  $G_{240\text{Ag}}$ ,  $G_{240\text{Pd}}$  and  $G_{60\text{Au}}$  gels was 4%, 3.2%, 3% and 4.1%, respectively – measurements are based on initially dried gel samples.



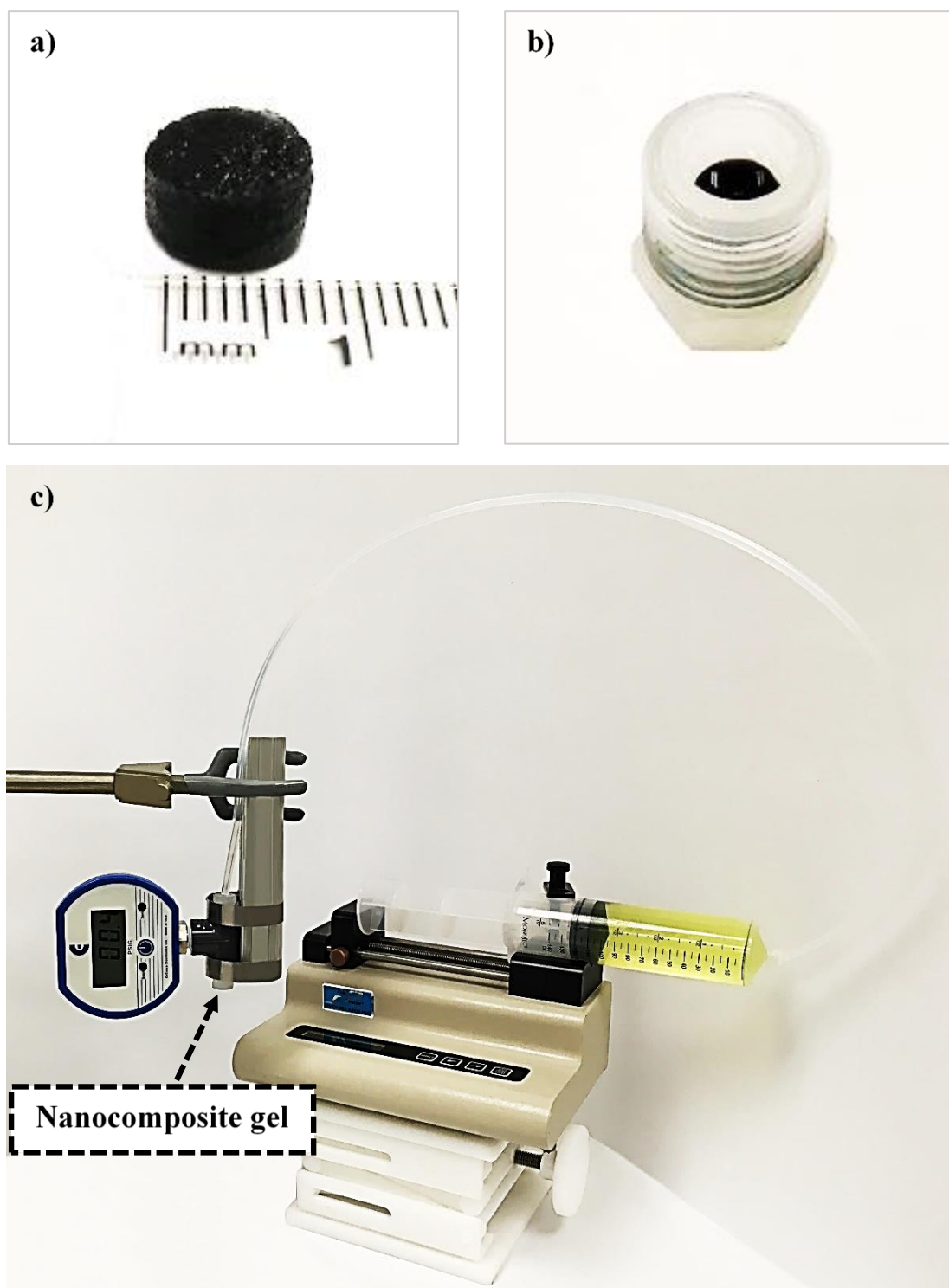
**Figure 7.2** : Nanoparticles characterization : TEM micrographs showing (a) AuNPs (arrows pointing AuNPs, illustrated for G<sub>60</sub> gels) and (b) AgNPs (illustrated for G<sub>240</sub> gels); HRTEM images of single (c) AuNP and (d) AgNP with corresponding lattice spacing; Size distribution histogram of (e) AuNPs and (f) AgNPs, (calculated by measuring ~ 200 Au and AgNPs).

### 7.3.3 Macroporous nanocomposite PNIPAAm monoliths – permeability behavior

To generate a monolithic microreactor, macroporous nanocomposite PNIPAAm hydrogels were trimmed into  $\sim 0.32 \text{ cm}^3$  cylinders and immobilized within chemical-resistant barbed tubes (see immobilizing conditions in Experimental section) (**Figure 7.3a-b**). Subsequently, the monoliths-charged tubes were fixed to a continuous-flow reactor system equipped with a syringe pump and a manometer (**Figure 7.3c**). Note that macroporous PNIPAAm hydrogels were trimmed into  $\sim 0.32 \text{ cm}^3$  cylinders before *in situ* nanoparticles synthesis in order to ensure homogeneous catalyst distribution (**Figure S7.6**).<sup>[122]</sup>

The monoliths behaviors were studied under various liquid flow rates. As **Table 7.1** indicates, the pressure drop in the reactor system is highly dependent on the monoliths microstructure. At a flow rate of  $Q = 20 \text{ ml.h}^{-1}$ , as the average pore size  $d_{pores}$  increases from  $23 \pm 9 \text{ }\mu\text{m}$  (G<sub>0</sub> gels) to  $262 \pm 34 \text{ }\mu\text{m}$  (G<sub>240</sub> gels) and the specific surface  $S$  decreases from  $850 \pm 180 \text{ cm}^{-1}$  (G<sub>0</sub> gels) to  $77 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  (G<sub>240</sub> gels), the pressure drop in the system decreases considerably. This phenomenon is not surprising since G<sub>0</sub> and G<sub>60</sub> hydrogels possess relatively tortuous macroporous structures and small average pore sizes, which resist mass transport and subsequently increases the pressure drop. At the same time, the average pore size impact monoliths stability – G<sub>0</sub> and G<sub>60</sub> gels remain mechanically stable under high pressure ( $\sim 100 \text{ kPa}$ ), however G<sub>240</sub> gels squash at  $\sim 55 \text{ kPa}$ . In comparison, non-porous hydrogels (NG) possess a very dense microstructure devoid of macropores, which impedes convective mass transport and restricts the application of these materials as flow-through microreactors.





**Figure 7.3 :** Macroporous nanocomposite monolithic PNIPAAm hydrogel immobilized into a continuous-flow reactor system : a) hydrogel embedded with AuNPs trimmed into  $\sim 0.32 \text{ cm}^3$

cylinder (illustrated for  $G_{240}$  gel); b) cylinder-shaped nanocomposite hydrogel immobilized into a chemical-resistant barbed tube; c) reactor system equipped with a syringe pump and a manometer. The tube containing nanocomposite monoliths is connected to the reactor system.

**Table 7.1 : Pressure drop as a function of flow rate and average pore diameter of PNIPAAm monoliths, as compared to non-porous monoliths.**

Sample	Flow rate $Q$ (ml.h <sup>-1</sup> )					Observations
	20	80	120	200	250	
<b>G<sub>0</sub></b>	110	-	-	-	-	The pressure P continuously increases and quickly reaches ~ 110 kPa (maximum acceptable force for the pump – motor stops). Most samples remain stable.
<b>G<sub>60</sub></b>	5	110	-	-	-	At $Q = 80$ ml.h <sup>-1</sup> , the pressure P continuously increases. For 20-25 min P attains 50-60 kPa (note that for 2 of the 5 tested samples, P increases more rapidly). Subsequently, P reaches 110 kPa. Most samples remain stable.
<b>G<sub>240</sub></b>	4	5.1	6.4	48	69	For 2 of the 7 tested samples P increases more rapidly - one squashed at $Q = 80$ ml.h <sup>-1</sup> , the other one at $Q = 120$ ml.h <sup>-1</sup> . The rest of the samples squashed either at $Q = 200$ ml.h <sup>-1</sup> (2 samples), or at $Q = 250$ ml.h <sup>-1</sup> (3 samples).
<b>NG</b>	110	-	-	-	-	P quickly reaches 110 kPa. Flow through the samples is not observed.

### 7.3.4 Catalytic reduction using macroporous nanocomposite PNIPAAm monoliths

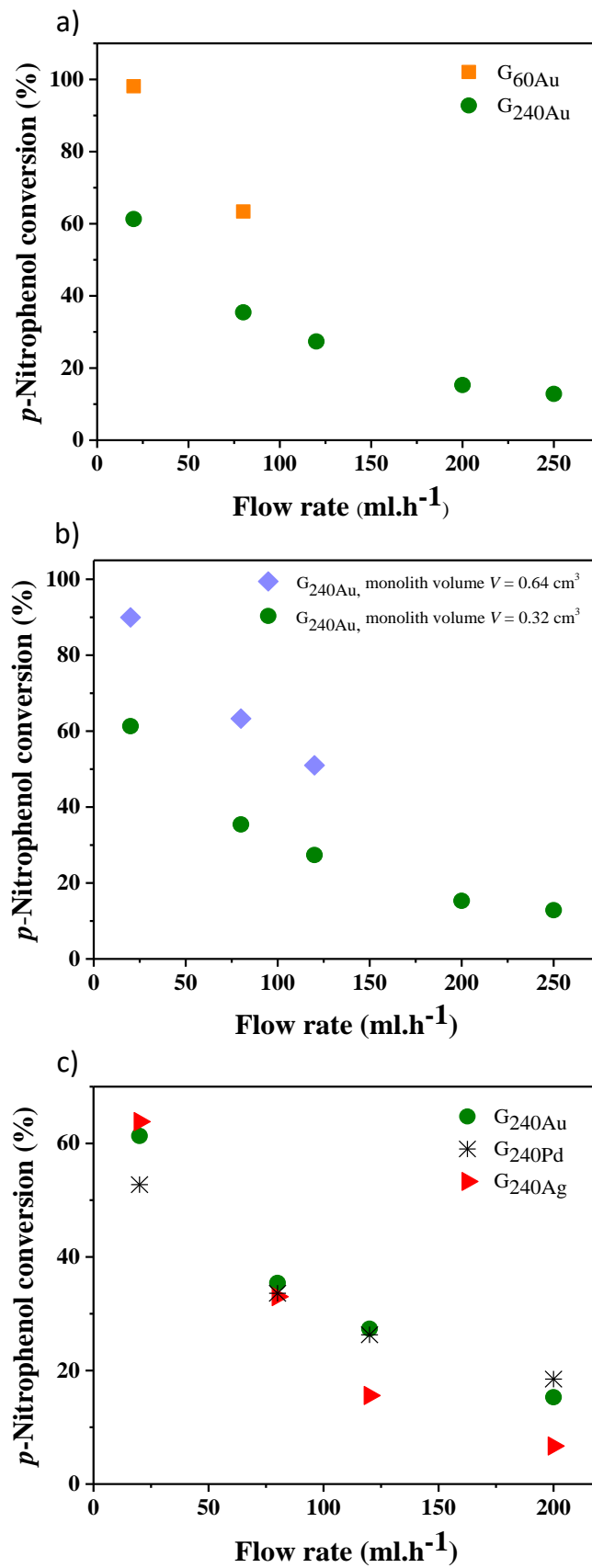
The monoliths' catalytic activity was evaluated under continuous-flow conditions with a model reduction reaction of *p*-Nitrophenol to *p*-Aminophenol.<sup>[81, 115b, 129a, 129b]</sup> The reactant solution was continuously passed through the monoliths (a single pass) immobilized into the reactor system (Figure 7.3c). The absorption spectra at 400 nm was used to follow *p*-Nitrophenol conversion. As **Figure 7.4a** illustrates, the monoliths microstructure highly impacts the catalytic reaction rate. At low flow rates ( $Q = 20$  and  $80 \text{ ml.h}^{-1}$ ), the conversion of *p*-Nitrophenol is about 30% higher when using  $G_{60\text{Au}}$  gels (and nearly reaches 100% at  $20 \text{ ml.h}^{-1}$  for  $G_{60\text{Au}}$  gels for a single pass), as compared to  $G_{240\text{Au}}$  gels. In fact,  $G_{60}$  monoliths possess a thinner porosity strut thickness which decreases the diffusion path length and increases nanoparticles accessibility. Note that similar conversion rates to  $G_{60}$  gels were observed with  $G_0$  samples, however, due to technical issues the reaction was monitored during a very short time (Table 7.1). Furthermore, monoliths catalytic activity remains constant, which indicates a very stable nanoparticles immobilization within the hydrogel phase – each  $G_{240\text{Au}}$ ,  $G_{240\text{Ag}}$  and  $G_{240\text{Pd}}$  monolith sample was tested at flow rate of 20, 80, 120, 200 and  $250 \text{ ml.h}^{-1}$ , which indicates a constant catalytic activity for at least 3 h (see details in Experimental Conditions) (**Figure S7.7**).

Macroporous  $G_{240}$  monoliths are particularly attractive, ensuring a low pressure drop in the system at high flow rates (Table 7.1). In order to increase the catalytic reaction rate, the monoliths volume was doubled. As **Figure 7.4b** shows, the conversion of *p*-Nitrophenol is about 30% higher when using monoliths with a volume of  $\sim 0.62 \text{ cm}^3$  (two  $\sim 0.32 \text{ cm}^3$  cylindrical-shaped gels placed sequentially in the system), as compared to monoliths with a volume of  $\sim 0.32 \text{ cm}^3$ , due to the longer residence time of the reactant solution. However, the microstructural discontinuity between the two monoliths contributes to the increased pressure drop.

The catalytic activities of macroporous  $G_{240}$  monoliths charged with gold, silver or palladium nanoparticles were compared next. They show almost similar catalytic conversions and dependence on flow rate, even at high values (**Figure 7.4c**). Combined with the possibility of placing monoliths in series in a reactor, this observation extends the potential applications of these materials.



These macroporous monoliths combine several appealing characteristics : 1) the preparation technique is compatible with many choices of polymer, gel and NP chemistries; 2) the microstructure and porosity parameters can be precisely tuned; 3) the gel phase permeability is comparable to liquids and mass transport is enhanced by the interconnected macropores;<sup>[8]</sup> 4) nanoparticles are stable over a long period of time. These are all important characteristics when using macroporous PNIPAAm hydrogels as continuous-mode microreactors. The major current limitation is their relatively weak mechanical properties. To overcome this drawback, two approaches are currently investigated : directly strengthening the gel phase (*e.g.* by forming interpenetrated gel networks (IPN)),<sup>[20]</sup> or combining the gel phase with a solid backbone.



**Figure 7.4 :** *p*-Nitrophenol conversion as a function of flow rate and (a) average pores size of PNIPAAm monoliths embedded with AuNPs, (b) volume of G<sub>240</sub> monoliths embedded with AuNPs, (c) NPs chemistries. Each data point corresponds to the average of 3 samples, except data point for G<sub>240Ag</sub> and G<sub>240Pd</sub> at flow rate  $Q = 200 \text{ ml.h}^{-1}$ , which corresponds to the average of 2 samples. Standard deviations are comprised in-between nearly 0% to 13.5% of the average value.

## 7.4 Conclusion

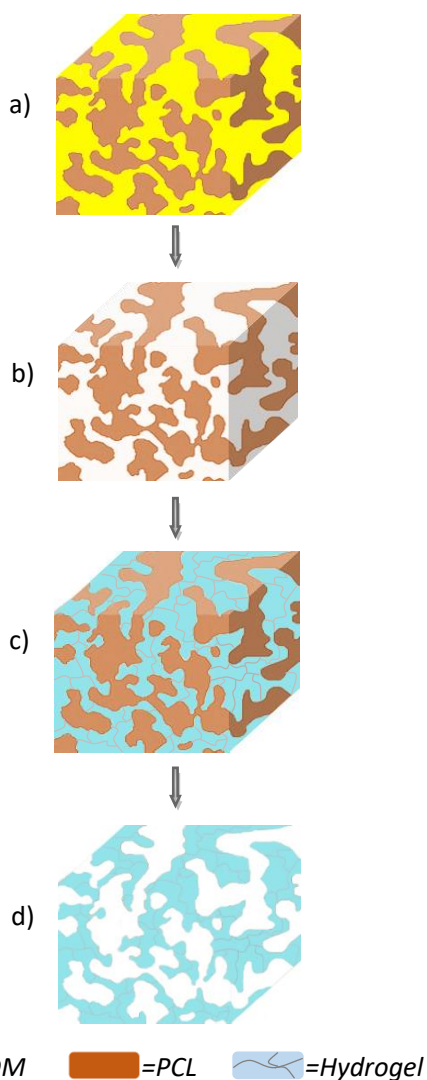
In summary, this work demonstrates how cocontinuous polymer blends with precisely controlled porosity parameters can be used to prepare tunable macroporous hydrogel/nanoparticles monoliths displaying significant catalytic activity when employed in continuous-mode microreactors. By controlling the monoliths porosity strut thickness and tortuosity, a precise control over the catalytic reaction rate and pressure drop can be obtained, allowing material optimization. High catalytic rates are observed with all tested nanoparticle chemistries – Au, Ag and Pd. Overall, the methodology we present in this article is highly flexible and allows for the preparation of monoliths of various chemistries, microstructures, sizes and shapes.

ACKNOWLEDGEMENTST he authors would like to thank the National Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC Discovery Grant) for financial support; Jean-Philippe Masse from the *Centre for characterization and microscopy of materials (CM)<sup>2</sup>* at Polytechnique Montreal for the TEM observations; Claire Cerclé, Matthieu Gauthier, Daniel Pilon and Sébastien Chenard for technical support.

## SUPPORTING INFORMATION ARTICLE 3 : Tailored Macroporous Hydrogels-Nanoparticles For Monolithic Flow-Through Catalytic Reactors

Auteurs : Teodora Gancheva and Nick Virgilio

Article soumis dans la revue *Reaction Chemistry & Engineering*.



**Figure S7.5** : Macroporous hydrogels preparation using cocontinuous polymer blends : a) EPDM/PCL blend; b) porous PCL mold obtained after EPDM polymer phase extraction; c) PCL mold filled with hydrogel; d) porous hydrogel obtained after PCL phase extraction.<sup>[1]</sup>

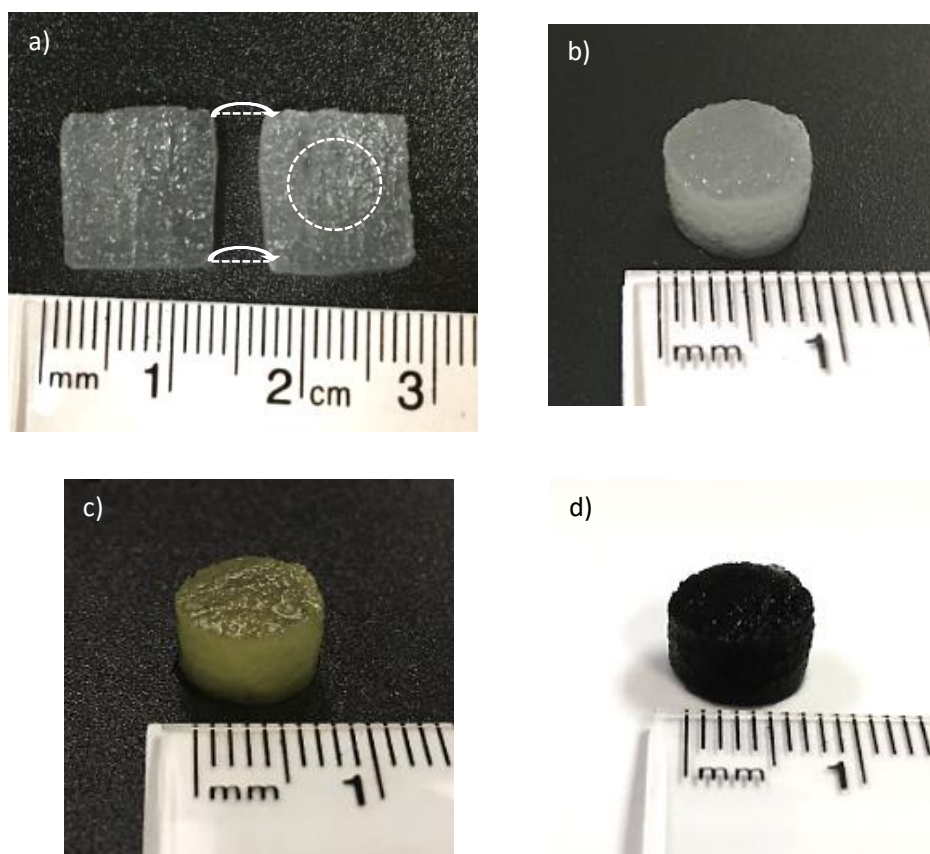
**Table S7.2 : PCL molds microstructural characteristics as a function of the quiescent annealing time ( $t_{anneal}$ ).<sup>[2]</sup>**

<b>Annealing time (min)</b>	<b>EPDM continuity (%)</b>	<b><math>\Phi_{pores}</math> (%)</b>	<b><math>\Phi_{PCL}</math> (%)</b>	<b>Specific surface area <math>S</math> (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Average pore diameter <math>d_{pores}</math> (<math>\mu</math>m)</b>	<b>Average PCL domain diameter <math>d_{PCL}</math> (<math>\mu</math>m)</b>
0	102 ( $\pm$ 1)	54 ( $\pm$ 4)	46 ( $\pm$ 4)	1180 ( $\pm$ 145)	19 ( $\pm$ 2)	16 ( $\pm$ 2)
60	102 ( $\pm$ 1)	51 ( $\pm$ 2)	49 ( $\pm$ 2)	187 ( $\pm$ 7)	109 ( $\pm$ 4)	105 ( $\pm$ 4)
240	104 ( $\pm$ 1)	51 ( $\pm$ 5)	49 ( $\pm$ 5)	65 ( $\pm$ 1)	310 ( $\pm$ 4)	298 ( $\pm$ 4)

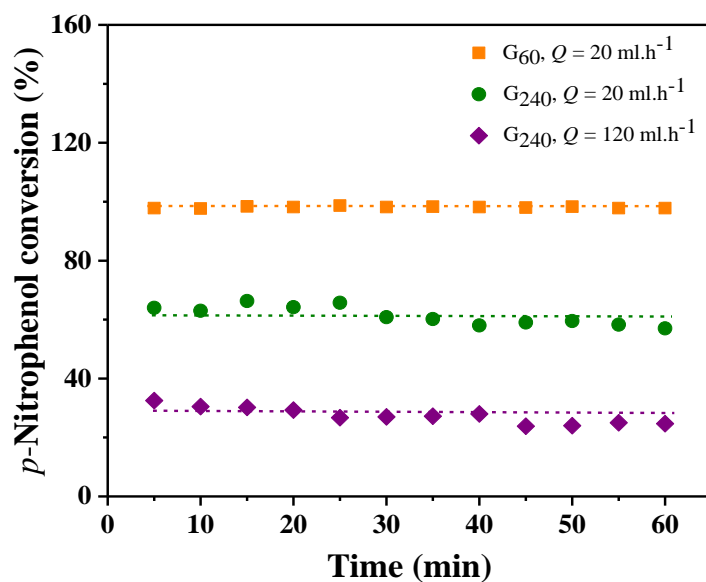
**Table S7.3 : PNIPAm hydrogels porosity characteristics as a function of the polymer blends quiescent annealing time ( $t_{anneal}$ ).<sup>[2]</sup>**

Annealing time (min)	$\Phi_{pores}$ (%)	$\Phi_{gel}$ (%)	Specific surface area $S$ (cm <sup>-1</sup> )	Average pore diameter $d_{pores}$ (μm)	Average gel domain diameter $d_{gel}$ (μm)
0	40 (± 2)	60 (± 2)	850 (± 180)	23 (± 9) <sup>a</sup>	31 (± 15)
60	42 (± 1)	58 (± 1)	169 (± 7)	101 (± 6) <sup>a</sup>	135 (± 5)
240	49 (± 4)	51 (± 4)	77 (± 10)	262 (± 34)	280 (± 65)

<sup>a</sup> Value estimated with a digitizing table, between 12-15 measurements per image (6-7 μCT images).



**Figure S7.6 :** Successive steps for the preparation of macroporous nanocomposite PNIPAAm monoliths (illustrated for G<sub>240</sub> gel) : a) porous hydrogel ( $\sim 1.2 \text{ cm}^3$  cube) trimmed in half ; b) porous monolith ( $\sim 0.32 \text{ cm}^3$ ) obtained after trimming one of the hydrogel halves; c) porous monolith loaded with gold ions; d) porous monolith embedded with AuNPs.



**Figure S7.7** : *p*-Nitrophenol conversion as a function of time, flow rate ( $Q$ ) and average pore size of PNIPAAm monoliths loaded with AuNPs (the same monoliths samples were used at  $Q = 20$  and  $120 \text{ ml.h}^{-1}$ , which maintained a constant catalytic activity for at least 3 h). Each data point corresponds to the average of 3 samples. Standard deviations are comprised in-between nearly 0% to 13% of the average value.



## CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce projet de doctorat a permis d'établir des corrélations importantes entre la microstructure de nanocomposites macrogels poreux/nanoparticules catalytiques, le taux de réaction catalytique, et les paramètres expérimentaux d'écoulement.

Au commencement de ce travail, un mélange de polymères devait être choisi. Le mélange polystyrène/poly(acide lactique) (PS/PLA) sélectionné dans le travail antérieur par le groupe de Virgilio et *al.* (2014) n'était pas convenable pour la préparation des gels de PNIPAAm. La plupart des solvants qui dissolvent la phase PLA (la matrice polymère) sont incompatibles avec les macrogels de PNIPAAm, c'est-à-dire que les hydrogels se rompaient ou un changement irréversible au niveau des dimensions macroscopiques était observé. Le mélange EPDM/PCL a été sélectionné à la base des résultats présentés dans le **Tableau 8.1**. Brièvement, le choix a été guidé par le comportement physique des macrogels de PNIPAAm dans divers solvants. Pour extraire le moule poreux (la deuxième phase polymère), le toluène semblait le plus prometteur, gardant les dimensions macroscopiques des gels inchangées. Cependant, le désavantage du mélange EPDM/PCL est le lent grossissement des phases au cours des recuits statiques.

Par la suite, l'injection du *sol* dans les moules poreux de PCL et leur dissolution avec du toluène ont rapidement fonctionné. La vitesse de la réticulation du *sol* afin de permettre l'injection a été simplement diminuée en abaissant la température de la solution. Cependant, l'extraction des deux phases polymères prend plus de deux semaines – il s'agit de l'étape limitante.

La microstructure des macrogels poreux a pu être analysée par  $\mu$ tomographie aux rayons X – une technique basée sur la capacité d'absorption des rayons X par les différentes phases constituant un matériau. Les rayons X ne permettent pas la distinction entre l'eau dans les pores et la phase gel constituée à plus de 95 wt% d'eau. Donc, pour obtenir un contraste, l'eau dans les pores devait être retirée avec un papier absorbant avant l'analyse. Cependant, cette manipulation provoquait le rétrécissement dramatique des pores. En augmentant la concentration de l'agent réticulant pour rendre les gels mécaniquement plus résistants, un résultat similaire a été observé.

Finalement, la microstructure des macrogels a pu être observée en remplissant les porosités avec une solution organique contenant un agent de contraste (agent qui absorbe davantage de rayons X).

Bien que les paramètres de porosités aient été analysés avec succès, des études sur l'isotropie de la réticulation des gels sont nécessaires. Il est possible que le réseau tridimensionnel impacte la taille et la morphologie des nanoparticules. De plus, la présence d'inhomogénéités dans le réseau tridimensionnel des macrogels peut influencer l'analyse cinétique (lorsque la constante cinétique est normalisée par rapport au poids des nanoparticules).

**Tableau 8.1 : Miscibilité des polymères sélectionnés et comportement des gels de PNIPAAm dans divers solvants.**

<i>Solvants</i>	<i>Polymères</i>					<i>Gel</i>
	<i>PEO</i>	<i>PS</i>	<i>PLA</i>	<i>PCL</i>	<i>EPDM</i>	<i>PNIPAAm</i>
<i>Eau</i>	++	-	-	-	-	<i>A</i>
<i>Toluène</i>	-	++	-	++	++	<i>A</i>
<i>Chloroforme</i>	+++	+++	+++	++	+++	<i>C</i>
<i>Acétonitrile</i>	+	-	-	-	-	<i>C</i>
<i>Cyclohexane</i>	-	++	-	-	++	<i>B</i>
<i>Acide acétique glaciale</i>	<i>X</i>	<i>X</i>	<i>X</i>	<i>X</i>	<i>X</i>	<i>B</i>
<i>Dichlorométhane</i>	<i>X</i>	<i>X</i>	<i>X</i>	<i>X</i>	<i>X</i>	<i>B</i>

Avec : - insoluble; +++ dissolution rapide; ++ dissolution à une vitesse moyenne; + dissolution lente; **A** – gel qui ne change pas d'apparence physique; **B** – gel qui gonfle; **C** – gel qui se rompt; **X** – polymère non testé dans le solvant.

Les nanoparticules de palladium (Pd), d'or (Au) et d'argent (Ag) sont distribuées de manière homogène dans l'ensemble du volume des macrogels poreux ayant une taille moyenne de pores  $\geq 100 \mu\text{m}$ . Cependant, les centres des gels avec une taille moyenne de pores de  $\sim 20 \mu\text{m}$  étaient vides de NPs. Des résultats non présentés dans ce travail ont montré que plus le temps de la réduction augmente, plus le taux de réaction catalytique diminue, probablement en raison du grossissement de la taille des particules et/ou du changement de leur morphologie et de leur géométrie. Donc, augmenter le temps de la réduction pour pouvoir remplir ces gels avec des nanoparticules catalytiques, en premier regard, ne semble pas la solution idéale. Cependant, vu les résultats prometteurs en écoulement continu, il est nécessaire d'étudier de plus près les conditions permettant une distribution homogène des NPs dans le volume des gels avec une taille moyenne de pores de  $\sim 20 \mu\text{m}$ .

La caractérisation de la taille, de la morphologie et de la distribution des NPs dans le volume des macrogels poreux, en utilisant la microscopie électronique en transmission (MET), reste encore un défi en général, et problématique pour les particules de palladium et d'argent. Le problème provient probablement de la stabilité réduite des gels, causée par la taille des pores. Lorsque des macrogels avec une taille moyenne de pores  $\geq 100 \mu\text{m}$  sont découpés avec un cryomicrotome, dans la plupart des cas, un pliage de l'échantillon (tranche de gel de  $\sim 50 - 70 \text{ nm}$ ) survient. Cette superposition de l'échantillon sur lui-même provoque des difficultés d'observation importantes au MET et en conséquence, les nanoparticules restent indiscernables. Il est important de rajouter que les expériences d'observation des nanoparticules d'or ont soulevé des problèmes similaires au tout début. De plus, lorsque des macrogels gorgés d'eau ont été découpés à  $T = \sim -70^\circ\text{C}$ , une différence au niveau de la morphologie des NPs a été observée. Donc, une étude plus poussée sur la préparation des échantillons pour les observations au MET sera nécessaire pour la consistance des résultats, mais aussi pour le coût et le temps des projets envisagés. Il est important de rajouter que la caractérisation des nanoparticules par la spectroscopie UV-visible est une méthode largement utilisée est assez encourageante. Cependant, la dissolution des macrogels poreux afin de pouvoir extraire les particules est nécessaire.

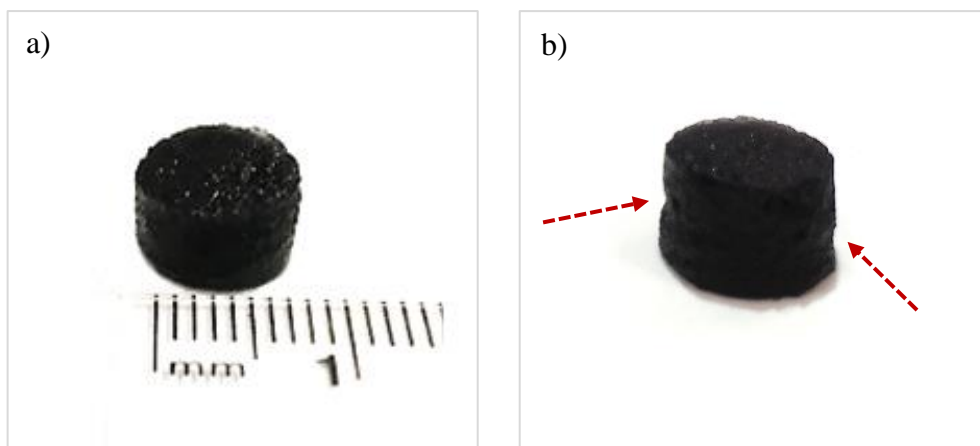
La perte partielle des propriétés catalytiques des nanoparticules d'or immobilisées dans les macrogels poreux est un autre défi à envisager. Des lavages avec une solution d'hydroxyde de

sodium (résultats non présentés) ont montrés des résultats assez encourageants, cependant, des études plus poussées sont nécessaires pour pouvoir établir un protocole rigoureux et efficace.

Le système qui a été construit pour étudier la nanocatalyse en écoulement continu a permis de corréler les paramètres expérimentaux d'écoulement avec la microstructure des gels poreux et le taux de réaction catalytique. Cependant, ce système ne permet pas d'appliquer des pressions  $> 16$  PSI, ainsi que l'utilisation de monolithes ayant un diamètre  $> \sim 8.2$  mm. De plus, un élément très important faisant partie de ce système est le couteau utilisé pour couper les macrogels poreux (**Figure 8.1**). Le couteau est manuel et son utilisation demande une très grande attention pour couper des gels avec une forme parfaitement cylindrique (**Figure 8.2a**). Des résultats non présentés dans ce travail ont montré que lorsque des monolithes avec une forme cylindrique incurvée sont utilisés (**Figure 8.2b**), le taux de réaction catalytique diminue, probablement en raison de la création de chemins préférentiels autour du gel. Donc, l'amélioration du système et du couteau en combinaison avec les propriétés mécaniques des macrogels sont des stratégies à envisager pour obtenir de meilleurs taux de réaction à des débits beaucoup plus importants.



**Figure 8.1** : Couteau utilisé pour découper les nanocomposites.



**Figure 8.2** : Monolithes chargés avec des nanoparticules d'or avec : a) forme parfaitement cylindrique; b) forme cylindrique incurvée.

## CHAPITRE 9 CONCLUSION, RECOMMANDATIONS ET CONTRIBUTIONS ORIGINALES

### 9.1 Conclusion

Les travaux accomplis dans le cadre de ce projet ont permis de corrélérer la microstructure des macrogels ( $\sim 1 \text{ cm}^3$ ) macroporeux chargés avec des nanoparticules catalytiques, avec le taux de réaction catalytique et les paramètres expérimentaux d'écoulement. Bien que d'autres travaux aient montrés les avantages d'utiliser les macrogels poreux comme des microréacteurs catalytiques, de telles corrélations importantes n'avaient jamais été établies. Ceci n'est pas surprenant étant donné que jusqu'à récemment aucune méthode de préparation de gels macroporeux ne permettait de contrôler avec précision les paramètres microstructuraux de ces matériaux. Récemment, le groupe de Virgilio et *al.* (2014) a mis au point une nouvelle voie innovante, basée sur l'utilisation de moules polymères poreux pour élaborer des macrogels macroporeux. Ces structures polymères poreuses sont obtenues à partir de mélanges polymères non miscibles et cocontinus. La méthode contrôle de manière précise les caractéristiques microstructurales des gels, et rend accessible de larges gammes de diamètres de pore moyen, de pourcentage volumique de porosité, de dimensions et de géométries.

Au commencement de ce projet, cette méthode a été adaptée avec succès pour la préparation de gels thermosensibles macroporeux de poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) (gels réticulés *via* des liaisons covalentes). Les analyses 3-D des gels obtenus ont démontré des microstructures comportant de porosités interconnectées et distribuées dans l'ensemble du volume des matériaux, avec des tailles moyennes de pores allant de  $\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$  à  $\sim 300 \text{ }\mu\text{m}$ . De surcroît, les gels poreux conservent leurs dimensions macroscopiques imposées par les moules polymère poreux. L'incorporation de porosités interconnectées dans le volume des macrogels permet d'améliorer leurs réponses suite à une variation de température - les cinétiques associées au changement de dimensions macroscopiques (gonflement/dégonflement) des gels poreux sont complètement réversibles et très rapides, par rapport aux gels non-poreux. De plus, le contrôle des paramètres de porosités permet de moduler de manière précise les propriétés thermosensibles des macrogels.

Finalement, les matériaux poreux développés peuvent servir de plateformes pour une diversité d'applications.

Un domaine très prometteur attirant de plus en plus l'attention est le développement de macrogels poreux pour immobiliser et stabiliser diverses nanoparticules catalytiques. Inspirée par les nombreux avantages de ces microréacteurs et le manque de connaissances approfondies, la deuxième partie de ce projet consistait à charger les macrogels macroporeux de PNIPAAm avec des nanoparticules de métaux nobles (Au ou Ag) et de corrélérer la microstructure des matériaux avec le taux de réaction catalytique. Les porosités interconnectées et distribuées dans l'ensemble du volume des gels rendent les nanoparticules facilement accessibles et permettent le transport par convection. En conséquence, le taux de réaction catalytique augmente de plus d'un ordre de grandeur, par rapport aux gels non-poreux, et est comparable aux gels de dimensions micro- et nanoscopiques. Le contrôle de la taille moyenne des pores et de la phase gel, mais également de la tortuosité, permet d'optimiser et de moduler la réactivité catalytique. De surcroît, en utilisant les propriétés thermosensibles des gels poreux de PNIPAAm, la réactivité catalytique est facilement modulable.

Les procédés catalytiques en écoulement continu sont largement utilisés dans l'industrie puisqu'ils apportent un grand nombre d'avantages par rapport aux systèmes discontinus (en anglais, *batch reactors*). Pour rendre notre système encore plus intéressant d'un point de vue industriel, la troisième partie de ce projet consistait à immobiliser les gels macroporeux de PNIPAAm chargés avec des nanoparticules catalytiques dans un réacteur continu, et de corrélérer la microstructure des matériaux avec le taux de réaction catalytique et les paramètres expérimentaux d'écoulement. Avec un seul passage de la solution réactive à travers le monolithe (dimensions  $\sim 0.3 \text{ cm}^3$ , tailles moyennes de pores  $\sim 23$  ou  $\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ , débit  $Q = 20 \text{ ml.h}$ ), le taux de conversion atteint  $\sim 100\%$ . La perte de charge et la réactivité catalytique sont fortement dépendant de la microstructure des gels – les monolithes avec une taille moyenne de pores comprise entre  $\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$  –  $\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$  démontrent une activité catalytique  $\sim 30 \%$  supérieure à celle des monolithes avec un diamètre moyen de pores de  $\sim 300 \text{ }\mu\text{m}$ . En même temps, les larges porosités ( $\sim 300 \text{ }\mu\text{m}$ ) diminuent significativement la perte de charge. Donc, le contrôle des paramètres de porosités est une condition très importante pour contrôler le taux de réaction catalytique et la perte de charge des monolithes macrogels poreux/nanoparticules catalytiques.

## 9.2 Recommandations et travaux futurs

Compte tenu des résultats obtenus pendant la réalisation de ce projet de doctorat, plusieurs recommandations peuvent être considérées par la suite, telles que :

1. Améliorer les propriétés mécaniques des macrogels macroporeux par : (1) l'ajout de particules inorganiques (*par ex.*, hydroxydes doubles lamellaires) ou (2) le développement d'un réseau interpénétré de deux ou plusieurs polymères. Cette amélioration permettrait d'appliquer des débits plus importants ( $> 250 \text{ ml.h}$ ) lorsque des macrogels macroporeux chargés avec des nanoparticules catalytiques sont immobilisées dans un réacteur en écoulement continu.
2. Réaliser un système en écoulement continu permettant l'application des pressions plus élevées ( $> 16 \text{ PSI}$ ), ainsi que l'utilisation de monolithes de grandes tailles et de diverses géométries. Ce système permettrait de rechercher de meilleurs taux de réaction en utilisant des gels avec des tailles de pores relativement petites ( $\sim 10 - 100 \text{ }\mu\text{m}$ ) ou des monolithes ayant un volume beaucoup plus important (plus de  $\sim 0.6 \text{ cm}^3$ ). Dans les deux cas, les matériaux doivent avoir des propriétés mécaniques améliorées.
3. Réaliser un système automatique de découpage des macrogels poreux de diverses tailles et géométries. Il sera plus avantageux si le système peut découper les macrogels avant l'extraction du moule polymère poreux. Ce système permettrait de standardiser le processus de découpage des monolithes et de diminuer le gaspillage des gels macroporeux qui nécessitent environ trois semaines pour la préparation.
4. Réaliser la synthèse des nanoparticules catalytiques dans des conditions en écoulement continu, c'est-à-dire circuler la solution contenant l'agent réducteur à travers les macrogels poreux chargés avec des ions métalliques, et immobilisés dans un système en mode continue. Ce type de réduction permettrait d'accéder plus facilement aux centres des gels ayant une taille moyenne de pores de  $\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ .
5. Développer un protocole expérimental de préparation des échantillons pour les observations au microscope électronique à transmission. Deux pistes intéressantes peuvent être envisagées : (1) l'utilisation d'une solution de sucre concentrée qui probablement peut coller les tranches de gel ( $\sim 50\text{-}70 \text{ nm}$ ) sur les grilles de carbone et (2) l'amélioration des propriétés mécaniques des



gels. Ce protocole permettrait de rendre les résultats plus consistants, ainsi que de diminuer le coût et le temps des futurs projets.

6. Étudier de plus près la (les) raison(s) pour la perte des propriétés catalytiques des nanoparticules d'or. Rechercher des solvants (ou des solutions aqueuses) plus prometteurs pour nettoyer les particules, si l'adsorption des groupements nitrophénol est la raison (très probable) pour la diminution de l'activité catalytique. Cette étude permettrait de réutiliser les microréacteurs et d'envisager des applications au niveau industriel.
7. Penser à utiliser d'autres réactions catalytiques (*par ex.*, l'hydrogénation des aldéhydes hétérocycliques en alcools) et nanoparticules (*par ex.*, celles de cuivre, nickel, cobalt), plus intéressants d'un point de vue industriel.
8. Étudier les caractéristiques du réseau hydrogel tridimensionnel - la distance entre les chaînes polymères (en anglais, *mesh size*), la présence de chaînes libres. Cette étude permettrait de comprendre quelle est l'influence du réseau tridimensionnel sur la taille, la morphologie et la distribution des nanoparticules synthétisées "*in situ*" dans le volume des gels.
9. Rechercher un autre mélange de polymères permettant le grossissement plus rapide des phases, et des solvants qui dissolvent le mélange en moins d'une semaine. Cela permettrait de diminuer le temps de préparation des macrogels macroporeux.
10. Augmenter les possibilités de chimie (fonctions réactives) afin d'immobiliser un vaste éventail de produits.

### 9.3 Contributions originales

Les contributions originales de ce projet sont :

1. L'élaboration de gels macroporeux thermosensibles chimiquement réticulés, en adaptant la méthode existante utilisant les mélanges de polymères non miscibles cocontinus;
2. La caractérisation des paramètres de porosités des macrogels avec une technique innovante et peu utilisée pour des matériaux mous, telle que la microtomographie aux rayons X;
3. L'établissement des corrélations entre la microstructure des gels et leur réponse suite à un changement de température;
4. L'établissement des corrélations entre la microstructure des nanocomposites gels macroporeux/nanoparticules catalytiques et le taux de réaction catalytique dans des conditions « batch »;
5. L'immobilisation des gels macroporeux chargés avec des nanoparticules catalytiques dans un réacteur en écoulement continu permettant la mesure de la perte de charge et l'application de large gamme de débits;
6. L'établissement des corrélations entre la microstructure des composites monolithiques poreux, le taux de réaction catalytique et les paramètres expérimentaux d'écoulement.

## LISTE DE RÉFÉRENCES

- [1] H. K. G. Ertl, F. Schüth, J. Weitkamp, *HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS Second, Completely Revised and Enlarged Edition*, **2008**.
- [2] J.-F. Morot-Gaudry, *Les végétaux, un nouveau pétrole ?*, **2016**.
- [3] P. Anastas, N. Eghbali, *Chemical Society Reviews* **2010**, 39, 301.
- [4] a) A. Corma, P. Serna, *Science* **2006**, 313, 332; b) C. M. Cirtiu, A. F. Dunlop-Briere, A. Moores, *Green Chemistry* **2011**, 13, 288; c) J. Li, X.-Y. Shi, Y.-Y. Bi, J.-F. Wei, Z.-G. Chen, *ACS Catalysis* **2011**, 1, 657.
- [5] M. D. Hughes, Y.-J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, *Nature* **2005**, 437, 1132.
- [6] a) Figure adaptée de J. Zhang, S. Xu, E. Kumacheva, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 7908. Copyright (2004), avec la permission d'American Chemical Society.; b) C. Wang, N. T. Flynn, R. Langer, *Advanced Materials* **2004**, 16, 1074; c) S. Xu, J. Zhang, C. Paquet, Y. Lin, E. Kumacheva, *Advanced functional materials* **2003**, 13, 468.
- [7] Y. Lu, P. Spyra, Y. Mei, M. Ballauff, A. Pich, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, 254.
- [8] W. Zhang, C. Ma, M. Ciszowska, *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, 105, 3435.
- [9] a) Z. Chen, Z.-M. Cui, C.-Y. Cao, W.-D. He, L. Jiang, W.-G. Song, *Langmuir* **2012**, 28, 13452; b) S. Wu, J. Dzubiella, J. Kaiser, M. Drechsler, X. Guo, M. Ballauff, Y. Lu, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 2229.
- [10] Figure adaptée de K. Vimala, K. S. Sivudu, Y. M. Mohan, B. Sreedhar, K. M. Raju, *Carbohydrate polymers* **2009**, 75, 463. Copyright (2009), avec la permission d'Elsevier.
- [11] G. S. Tatykhanova, A. N. Klivenko, G. M. Kudaibergenova, S. E. Kudaibergenov, presented at Macromolecular Symposia **2016**.
- [12] Figure adaptée de M. Aldabergenov, M. Dauletbekova, G. Toleutay, S. Kudaibergenov, A. Klivenko, presented at Nanomaterials: Application & Properties (NAP), 2017 IEEE 7th International Conference **2017**. Copyright (2017), avec la permission d'IEEE.
- [13] a) X.-Z. Zhang, Y.-Y. Yang, T.-S. Chung, K.-X. Ma, *Langmuir* **2001**, 17, 6094; b) H. Tokuyama, A. Kanehara, *Langmuir* **2007**, 23, 11246.
- [14] T. Serizawa, K. Wakita, M. Akashi, *Macromolecules* **2002**, 35, 10.
- [15] Figures réimprimées d'A.-L. Esquirol, P. Sarazin, N. Virgilio, *Macromolecules* **2014**, 47, 3068. Copyright (2014), avec la permission d'American Chemical Society.
- [16] Figure adaptée de M. M. Yallapu, M. Jaggi, S. C. Chauhan, *Drug discovery today* **2011**, 16, 457. Copyright (2011), avec la permission d'Elsevier.
- [17] A. M. Lowman, 2008.

- [18] Y. M. Mohan, K. Vimala, V. Thomas, K. Varaprasad, B. Sreedhar, S. Bajpai, K. M. Raju, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 342, 73.
- [19] Z. Hu, G. Chen, *Advanced Materials* **2014**, 26, 5950.
- [20] J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, Y. Osada, *Advanced Materials* **2003**, 15, 1155.
- [21] A. S. Hoffman, *Advanced drug delivery reviews* **2012**, 64, 18.
- [22] Figures adaptées de a) M. D. Moya-Ortega, C. Alvarez-Lorenzo, A. Concheiro, T. Loftsson, *International journal of pharmaceutics* **2012**, 428, 152; b) M. Ballauff, Y. Lu, *Polymer* **2007**, 48, 1815; c) Y. Wang, G. Wei, W. Zhang, X. Jiang, P. Zheng, L. Shi, A. Dong, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 266, 233. Copyright (2012), (2007), (2007), avec la permission d'Elsevier.
- [23] a) S. K. Gulrez, S. Al-Assaf, G. O. Phillips, in *Progress in molecular and environmental bioengineering-from analysis and modeling to technology applications*, InTech **2011**; b) A. S. Hoffman, *Advanced Drug Delivery Reviews* **2002**, 54, 3.
- [24] a) N. Fatin-Rouge, A. Milon, J. Buffle, R. R. Goulet, A. Tessier, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107, 12126; b) J. Shen, B. Yan, T. Li, Y. Long, N. Li, M. Ye, *Soft Matter* **2012**, 8, 1831; c) S. Arnott, A. Fulmer, W. Scott, I. Dea, R. Moorhouse, D. Rees, *Journal of molecular biology* **1974**, 90, 269; d) L.-W. Xia, R. Xie, X.-J. Ju, W. Wang, Q. Chen, L.-Y. Chu, *Nature communications* **2013**, 4, 2226; e) D. Das, P. Ghosh, A. Ghosh, C. Haldar, S. Dhara, A. B. Panda, S. Pal, *ACS applied materials & interfaces* **2015**, 7, 14338; f) M. Guvendiren, J. A. Burdick, S. Yang, *Soft Matter* **2010**, 6, 2044; g) S. Lee, X. Tong, F. Yang, *Biomaterials science* **2016**, 4, 405; h) N. Bhattarai, J. Gunn, M. Zhang, *Advanced drug delivery reviews* **2010**, 62, 83.
- [25] A. S. Hoffman, *MRS Bulletin* **1991**, 16, 42.
- [26] A. Patel, K. Mequanint, in *Biomedical engineering-frontiers and challenges*, InTech **2011**, Hydrogel Biomaterials, Biomedical Engineering, Reza Fazel-Rezai, IntechOpen, DOI: 10.5772/24856. <https://www.intechopen.com/books/biomedical-engineering-frontiers-and-challenges/hydrogel-biomaterials>
- [27] C. M. Schilli, M. Zhang, E. Rizzardo, S. H. Thang, Y. Chong, K. Edwards, G. Karlsson, A. H. Müller, *Macromolecules* **2004**, 37, 7861.
- [28] a) E. S. Gil, S. M. Hudson, *Progress in polymer science* **2004**, 29, 1173; b) F. D. Jochum, P. Theato, *Chemical Society Reviews* **2013**, 42, 7468; c) Y. Li, G. Huang, X. Zhang, B. Li, Y. Chen, T. Lu, T. J. Lu, F. Xu, *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 660.
- [29] a) C. De las Heras Alarcón, S. Pennadam, C. Alexander, *Chemical Society Reviews* **2005**, 34, 276; b) P. Alexandridis, T. A. Hatton, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, 96, 1; c) C. Alvarez-Lorenzo, S. Deshmukh, L. Bromberg, T. A. Hatton, I. Sánchez-Macho, A. Concheiro, *Langmuir* **2007**, 23, 11475; d) S. Sugiura, A. Szilágyi, K. Sumaru, K. Hattori, T. Takagi, G. Filipcsei, M. Zrínyi, T. Kanamori, *Lab on a Chip* **2009**, 9, 196; e) J. He, X. Tong, Y. Zhao, *Macromolecules* **2009**, 42, 4845; f) I. Tomatsu, K. Peng, A. Kros, *Advanced drug delivery reviews* **2011**, 63, 1257; g) T. Traitel, Y. Cohen, J. Kost, *Biomaterials* **2000**, 21, 1679.

- [30] Figure réimprimée de Y. Ono, T. Shikata, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10030. Copyright (2006), avec la permission d'American Chemical Society.
- [31] N. Kato, Y. Sakai, S. Shibata, *Macromolecules* **2003**, *36*, 961.
- [32] T. Tanaka, D. J. Fillmore, *The Journal of Chemical Physics* **1979**, *70*, 1214.
- [33] Figure réimprimée de C. Oelschlaeger, F. Bossler, N. Willenbacher, *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 580. Copyright (2016), avec la permission d'American Chemical Society.
- [34] Figure réimprimée d'A. Galperin, T. J. Long, B. D. Ratner, *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2583. Copyright (2010), avec la permission d'American Chemical Society.
- [35] Figure réimprimée d'A. Barbetta, G. Rizzitelli, R. Bedini, R. Pecci, M. Dentini, *Soft Matter* **2010**, *6*, 1785. Copyright (2010), avec la permission de Royal Society of Chemistry.
- [36] Figure réimprimée de X.-Z. Zhang, Y.-Y. Yang, T.-S. Chung, *Langmuir* **2002**, *18*, 2538. Copyright (2002), avec la permission d'American Chemical Society.
- [37] T. Billiet, M. Vandenhaute, J. Schelfhout, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, *Biomaterials* **2012**, *33*, 6020.
- [38] A. A. Pawar, G. Saada, I. Cooperstein, L. Larush, J. A. Jackman, S. R. Tabaei, N.-J. Cho, S. Magdassi, *Science advances* **2016**, *2*, e1501381.
- [39] V. M. Gun'ko, I. N. Savina, S. V. Mikhalovsky, *Advances in colloid and interface science* **2013**, *187*, 1.
- [40] a) V. Karageorgiou, D. Kaplan, *Biomaterials* **2005**, *26*, 5474; b) M. N. Collins, C. Birkinshaw, *Carbohydrate polymers* **2013**, *92*, 1262; c) G. Y. Huang, L. H. Zhou, Q. C. Zhang, Y. M. Chen, W. Sun, F. Xu, T. J. Lu, *Biofabrication* **2011**, *3*, 012001.
- [41] F. Dehghani, N. Annabi, *Current opinion in biotechnology* **2011**, *22*, 661.
- [42] Z. Yue, F. Wen, S. Gao, M. Y. Ang, P. K. Pallathadka, L. Liu, H. Yu, *Biomaterials* **2010**, *31*, 8141.
- [43] B. D. Favis, *Factors Influencing the Morphology in Immiscible Polymer Blends in Melt Processing in Polymer Blends: Formulation.*, **2000**.
- [44] Figure réimprimée de S. Ravati, B. D. Favis, *Polymer* **2010**, *51*, 4547. Copyright (2010), avec la permission d'Elsevier.
- [45] P. Pötschke, D. Paul, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2003**, *43*, 87.
- [46] J. Li, P. L. Ma, B. D. Favis, *Macromolecules* **2002**, *35*, 2005.
- [47] P. Sarazin, B. D. Favis, *Polymer* **2005**, *46*, 5966.
- [48] P. Sarazin, B. D. Favis, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2007**, *45*, 864.
- [49] V. Heshmati, M. R. Kamal, B. D. Favis, *European Polymer Journal* **2018**, *98*, 11.
- [50] a) S. Huang, L. Bai, M. Trifkovic, X. Cheng, C. W. Macosko, *Macromolecules* **2016**, *49*, 3911; b) M. Trifkovic, A. T. Hedegaard, M. Sheikhzadeh, S. Huang, C. W. Macosko, *Macromolecules* **2015**, *48*, 4631; c) E. J. Dil, N. Virgilio, B. D. Favis, *European Polymer Journal* **2016**, *85*, 635.

- [51] a) J. R. Bell, K. Chang, C. R. López-Barrón, C. W. Macosko, D. C. Morse, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5024; b) P. Sarazin, B. D. Favis, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1669.
- [52] Figure réimprimée de Z. Yuan, B. D. Favis, *AIChE journal* **2005**, *51*, 271. Copyright (2005), avec la permission de Wiley Online Library.
- [53] a) A. Pyun, J. R. Bell, K. H. Won, B. M. Weon, S. K. Seol, J. H. Je, C. W. Macosko, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2029; b) C. R. López-Barrón, C. W. Macosko, *Soft Matter* **2010**, *6*, 2637.
- [54] a) A. Fihri, M. Bouhrara, B. Nekoueishahraki, J.-M. Basset, V. Polshettiwar, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 5181; b) A. Corma, H. Garcia, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 2096; c) T. Mitsudome, Y. Mikami, H. Funai, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 138; d) Y. Fang, Y. Li, H. Xu, M. Sun, *Langmuir* **2010**, *26*, 7737.
- [55] A. Balanta, C. Godard, C. Claver, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 4973.
- [56] a) S. Carrettin, M. C. Blanco, A. Corma, A. S. K. Hashmi, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 1283; b) A. Abad, A. Corma, H. García, *Topics in Catalysis* **2007**, *44*, 237.
- [57] a) H. Woo, K. H. Park, *Catalysis Communications* **2014**, *46*, 133; b) S. Guo, S. Zhang, S. Sun, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52*, 8526; c) M. B. Gawande, H. Guo, A. K. Rathi, P. S. Branco, Y. Chen, R. S. Varma, D.-L. Peng, *Rsc Advances* **2013**, *3*, 1050.
- [58] a) R. Tao, S. Miao, Z. Liu, Y. Xie, B. Han, G. An, K. Ding, *Green Chemistry* **2009**, *11*, 96; b) C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *Journal of Catalysis* **2003**, *213*, 86; c) S. Cai, H. Duan, H. Rong, D. Wang, L. Li, W. He, Y. Li, *Acs Catalysis* **2013**, *3*, 608.
- [59] A. Corma, P. Concepción, I. Domínguez, V. Forné, M. J. Sabater, *Journal of Catalysis* **2007**, *251*, 39.
- [60] a) X. Sun, D. Li, Y. Ding, W. Zhu, S. Guo, Z. L. Wang, S. Sun, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 5745; b) K. W. a. H. J. Arpe, *Industrial organic chemistry—second edition*, **1993**; c) K. W. a. H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry, Completely Revised 4th edition*, **2003**; d) B. Taylor, J. Lauterbach, W. Delgass, *Applied Catalysis A: General* **2005**, *291*, 188; e) S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, G. A. Attard, G. J. Hutchings, *Topics in Catalysis* **2004**, *27*, 131.
- [61] a) Ö. Metin, X. Sun, S. Sun, *Nanoscale* **2013**, *5*, 910; b) J.-M. Yan, X.-B. Zhang, T. Akita, M. Haruta, Q. Xu, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 5326.
- [62] C. Marsden, E. Taarning, D. Hansen, L. Johansen, S. K. Klitgaard, K. Egeblad, C. H. Christensen, *Green Chemistry* **2008**, *10*, 168.
- [63] M. J. Taylor, L. J. Durndell, M. A. Isaacs, C. M. Parlett, K. Wilson, A. F. Lee, G. Kyriakou, *Applied Catalysis B: Environmental* **2016**, *180*, 580.
- [64] C. Ornelas, J. Ruiz, L. Salmon, D. Astruc, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2008**, *350*, 837.
- [65] E. Vasilikogiannaki, I. Titilas, G. Vassilikogiannakis, M. Stratakis, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 2384.
- [66] A. Zinchenko, Y. Miwa, L. I. Lopatina, V. G. Sergeyev, S. Murata, *ACS applied materials & interfaces* **2014**, *6*, 3226.

- [67] G. Marcelo, M. López-González, F. Mendicuti, M. P. Tarazona, M. Valiente, *Macromolecules* **2014**, *47*, 6028.
- [68] S. Yildiz, M. Sahiner, N. Sahiner, *European Polymer Journal* **2015**, *70*, 66.
- [69] a) M. a. J. Hortigüela, I. Aranaz, M. a. C. Gutiérrez, M. L. Ferrer, F. del Monte, *Biomacromolecules* **2010**, *12*, 179; b) N. Sahiner, F. Seven, H. Al-lohedan, *Water, Air, & Soil Pollution* **2015**, *226*, 122; c) D. Berillo, A. Cundy, *Carbohydrate polymers* **2018**, *192*, 166.
- [70] N. Sahiner, F. Seven, *Energy* **2014**, *71*, 170.
- [71] a) F. Seven, N. Sahiner, *Journal of Power Sources* **2014**, *272*, 128; b) N. Sahiner, S. Yildiz, *Fuel Processing Technology* **2014**, *126*, 324; c) S. Yildiz, N. Aktas, N. Sahiner, *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 14690; d) N. Sahiner, S. Yildiz, H. Al-Lohedan, *Applied Catalysis B: Environmental* **2015**, *166*, 145; e) N. Sahiner, F. Seven, *RSC Advances* **2014**, *4*, 23886.
- [72] P. Thoniyot, M. J. Tan, A. A. Karim, D. J. Young, X. J. Loh, *Advanced Science* **2015**, *2*.
- [73] S. Sershen, S. Westcott, N. Halas, J. West, *Applied Physics Letters* **2002**, *80*, 4609.
- [74] V. Pardo-Yissar, R. Gabai, A. Shipway, T. Bourenko, I. Willner, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 1320.
- [75] L. Castaneda, J. Valle, N. Yang, S. Pluskat, K. Slowinska, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 3383.
- [76] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 60.
- [77] T. V. Janssens, B. S. Clausen, B. Hvolbæk, H. Falsig, C. H. Christensen, T. Bligaard, J. K. Nørskov, *Topics in Catalysis* **2007**, *44*, 15.
- [78] Figure réimprimée de J. Polte, R. Erler, A. F. Thunemann, S. Sokolov, T. T. Ahner, K. Rademann, F. Emmerling, R. Kraehnert, *ACS nano* **2010**, *4*, 1076. Copyright (2010), avec la permission d'American Chemical Society.
- [79] Figure adaptée de J. r. Polte, X. Tuaev, M. Wuithschick, A. Fischer, A. F. Thuenemann, K. Rademann, R. Kraehnert, F. Emmerling, *Acs Nano* **2012**, *6*, 5791. Copyright (2012), avec la permission d'American Chemical Society.
- [80] a) Figure réimprimée de P. Herves, M. Perez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzan, J. Dzubilla, Y. Lu, M. Ballauff, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 5577. Copyright (2012) Royal Society of Chemistry.; b) C. H. Zhu, Z. B. Hai, C. H. Cui, H. H. Li, J. F. Chen, S. H. Yu, *Small* **2012**, *8*, 930.
- [81] S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht, M. Ballauff, *Acs Catalysis* **2011**, *1*, 908.
- [82] Figures réimprimées de C. K. Tagad, K. S. Rajdeo, A. Kulkarni, P. More, R. Aiyer, S. Sabharwal, *RSC Advances* **2014**, *4*, 24014. Copyright (2014), avec la permission de Royal Society of Chemistry.
- [83] M. L. d. I. CHAPELLE, *NANOPHOTONIQUE*.

- [84] Figure réimprimée de S. Kudaibergenov, M. Dauletbekova, G. Toleutay, S. Kabdrakhmanova, T. Seilkhanov, K. Abdullin, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2018**, 1. Copyright (2018), avec la permission de Springer Nature.
- [85] a) C. Yao, Z. Liu, C. Yang, W. Wang, X. J. Ju, R. Xie, L. Y. Chu, *Advanced Functional Materials* **2015**, 25, 2980; b) M. Ebara, M. Yamato, T. Aoyagi, A. Kikuchi, K. Sakai, T. Okano, *Biomacromolecules* **2004**, 5, 505.
- [86] a) V. Kozlovskaya, E. Kharlampieva, B. P. Khanal, P. Manna, E. R. Zubarev, V. V. Tsukruk, *Chemistry of materials* **2008**, 20, 7474; b) D. J. Beebe, J. S. Moore, J. M. Bauer, Q. Yu, R. H. Liu, C. Devadoss, B.-H. Jo, *Nature* **2000**, 404, 588; c) I. Tokarev, M. Orlov, S. Minko, *Advanced Materials* **2006**, 18, 2458.
- [87] a) Y. Takashima, S. Hatanaka, M. Otsubo, M. Nakahata, T. Kakuta, A. Hashidzume, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nature communications* **2012**, 3, 1270; b) I. Tomatsu, K. Peng, A. Kros, *Advanced drug delivery reviews* **2011**, 63, 1257.
- [88] K. Y. Lee, M. C. Peters, K. W. Anderson, D. J. Mooney, *Nature* **2000**, 408, 998.
- [89] X. He, M. Aizenberg, O. Kuksenok, L. D. Zarzar, A. Shastri, A. C. Balazs, J. Aizenberg, *Nature* **2012**, 487, 214.
- [90] R. A. Barry, P. Wiltzius, *Langmuir* **2006**, 22, 1369.
- [91] S. J. Kim, H. I. Kim, S. J. Park, I. Y. Kim, S. H. Lee, T. S. Lee, S. I. Kim, *Smart materials and structures* **2005**, 14, 511.
- [92] J.-J. Lieter-Santos, B. Sierra-Martin, R. Vavrin, Z. Hu, U. Gasser, A. Fernandez-Nieves, *Macromolecules* **2009**, 42, 6225.
- [93] N. Yui, R. J. Mersny, K. Park, *Reflexive polymers and hydrogels: understanding and designing fast responsive polymeric systems*, CRC Press, **2004**.
- [94] M. A. C. Stuart, W. T. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G. B. Sukhorukov, I. Szleifer, V. V. Tsukruk, M. Urban, *Nature materials* **2010**, 9, 101.
- [95] E. Kumacheva, *Nature materials* **2012**, 11, 665.
- [96] E. A. Moschou, M. J. Madou, L. G. Bachas, S. Daunert, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, 115, 379.
- [97] Y. Li, T. Tanaka, *The Journal of chemical physics* **1990**, 92, 1365.
- [98] B. G. Kabra, S. H. Gehrke, R. J. Spontak, *Macromolecules* **1998**, 31, 2166.
- [99] C.-L. Mou, X.-J. Ju, L. Zhang, R. Xie, W. Wang, N.-N. Deng, J. Wei, Q. Chen, L.-Y. Chu, *Langmuir* **2014**, 30, 1455.
- [100] J. H. Kim, S. B. Lee, S. J. Kim, Y. M. Lee, *Polymer* **2002**, 43, 7549.
- [101] a) M. Gümüşderelioğlu, D. Erce, T. T. Demirtaş, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2011**, 22, 2467; b) R. Butler, I. Hopkinson, A. Cooper, *Journal of the american chemical society* **2003**, 125, 14473.
- [102] a) F. M. Plieva, M. Karlsson, M.-R. Aguilar, D. Gomez, S. Mikhlovsky, I. Y. Galaev, *Soft Matter* **2005**, 1, 303; b) I. N. Savina, G. C. Ingavle, A. B. Cundy, S. V. Mikhlovsky, *Scientific reports* **2016**, 6.



- [103] K. László, K. Kosik, C. Rochas, E. Geissler, *Macromolecules* **2003**, 36, 7771.
- [104] X. Zhang, R. Zhuo, Y. Yang, *Biomaterials* **2002**, 23, 1313.
- [105] Y. Kaneko, R. Yoshida, K. Sakai, Y. Sakurai, T. Okano, *Journal of membrane science* **1995**, 101, 13.
- [106] Z. Yuan, B. D. Favis, *Biomaterials* **2004**, 25, 2161.
- [107] J. A. Galloway, M. D. Montminy, C. W. Macosko, *Polymer* **2002**, 43, 4715.
- [108] J. Li, B. Favis, *Polymer* **2001**, 42, 5047.
- [109] T. Omonov, C. Harrats, G. Groeninckx, P. Moldenaers, *Polymer* **2007**, 48, 5289.
- [110] M. Shibayama, S.-y. Mizutani, S. Nomura, *Macromolecules* **1996**, 29, 2019.
- [111] R. G. Sousa, W. F. Magalhães, R. F. Freitas, *Polymer degradation and stability* **1998**, 61, 275.
- [112] S. Sarina, E. R. Waclawik, H. Zhu, *Green Chemistry* **2013**, 15, 1814.
- [113] Y.-G. Kim, S.-K. Oh, R. M. Crooks, *Chemistry of Materials* **2004**, 16, 167.
- [114] Article réimprimé de T. Gancheva, N. Virgilio, *Macromolecules* **2016**, 49, 5866. Copyright (2016) American Chemical Society.
- [115] a) P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, M. Ballauff, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 5577; b) F.-h. Lin, R.-a. Doong, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, 115, 6591.
- [116] M. Kabbara, T. Gancheva, O. Gazil, N. Virgilio, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2016**, 217, 2081.
- [117] J. R. Bell, K. Chang, C. R. López-Barrón, C. W. Macosko, D. C. Morse, *Macromolecules* **2010**, 43, 5024.
- [118] W. W. Weare, S. M. Reed, M. G. Warner, J. E. Hutchison, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, 12890.
- [119] I. Yoon, A. M. Zimmerman, C. C. Tester, A. M. DiCiccio, Y. Jiang, W. Chen, *Chemistry of Materials* **2009**, 21, 3924.
- [120] M. Zhang, L. Liu, C. Wu, G. Fu, H. Zhao, B. He, *Polymer* **2007**, 48, 1989.
- [121] A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, 5262.
- [122] Article réimprimé avec la permission de T. Gancheva, N. Virgilio, *ACS applied materials & interfaces* **2018**, 10, 21073. Copyright (2018) American Chemical Society.
- [123] N. Sahiner, *Progress in Polymer Science* **2013**, 38, 1329.
- [124] a) S. Kundu, A. S. Bhangale, W. E. Wallace, K. M. Flynn, C. M. Guttman, R. A. Gross, K. L. Beers, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 6006; b) D. Valikhani, J. M. Bolivar, M. Viefhues, D. N. McIlroy, E. X. Vrouwe, B. Nidetzky, *ACS applied materials & interfaces* **2017**, 9, 34641.

- [125] a) A. Kirschning, W. Solodenko, K. Mennecke, *Chemistry–A European Journal* **2006**, *12*, 5972; b) A. Sachse, A. Galarneau, B. Coq, F. Fajula, *New Journal of Chemistry* **2011**, *35*, 259; c) C. Wiles, P. Watts, *Green Chemistry* **2012**, *14*, 38.
- [126] R. Munirathinam, J. Huskens, W. Verboom, *Advanced synthesis & catalysis* **2015**, 357, 1093.
- [127] a) A. Sachse, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, B. Coq, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 4123; b) A. El Kadib, R. Chimenton, A. Sachse, F. Fajula, A. Galarneau, B. Coq, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4969; c) N. Linares, S. Hartmann, A. Galarneau, P. Barbaro, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2194.
- [128] S. E. Kudaibergenov, N. Nuraje, V. V. Khutoryanskiy, *Soft Matter* **2012**, *8*, 9302.
- [129] a) N. Moitra, K. Kanamori, Y. H. Ikuhara, X. Gao, Y. Zhu, G. Hasegawa, K. Takeda, T. Shimada, K. Nakanishi, *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 12535; b) J. He, W. Ji, L. Yao, Y. Wang, B. Khezri, R. D. Webster, H. Chen, *Advanced Materials* **2014**, *26*, 4151; c) F. Costantini, E. M. Benetti, R. M. Tiggelaar, H. J. Gardeniers, D. N. Reinhoudt, J. Huskens, G. J. Vancso, W. Verboom, *Chemistry–A European Journal* **2010**, *16*, 12406.
- [130] J. A. Galloway, H. K. Jeon, J. R. Bell, C. W. Macosko, *Polymer* **2005**, *46*, 183.
- [131] a) P. Sarazin, X. Roy, B. D. Favis, *Biomaterials* **2004**, *25*, 5965; b) X. Roy, P. Sarazin, B. D. Favis, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1015.
- [132] A. Travan, C. Pelillo, I. Donati, E. Marsich, M. Benincasa, T. Scarpa, S. Semeraro, G. Turco, R. Gennaro, S. Paoletti, *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1429.
- [133] B. Xia, Q. Cui, F. He, L. Li, *Langmuir* **2012**, *28*, 11188.
- [134] S. Li, Y. Shen, A. Xie, X. Yu, L. Qiu, L. Zhang, Q. Zhang, *Green Chemistry* **2007**, *9*, 852.